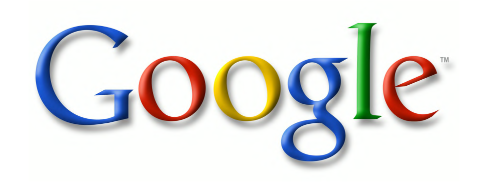

Google




600038046R







PRINCIPES
DE CHIMIE

DU MÊME AUTEUR :

APPLICATION DE L'ANALYSE CHIMIQUE A LA TOXICOLOGIE. Paris, 1859. 1 vol. in-4° de 327 pages, avec 4 tableaux d'analyse. . . . . 5 fr.
Thèse de doctorat.

DE L'ALLOTROPIE ET DE L'ISOMÉRIE. Paris, 1860. In-8° de 98 p. 2 fr. 50

DES SUCRES. Paris, 1863. 1 vol. in-8° de 80 pages. . . . . 1 fr. 50
Thèses de concours d'agrégation.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

PRINCIPES

DE CHIMIE

FONDÉE

SUR LES THÉORIES MODERNES

PAR

A. NAQUET

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

PARIS

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR

24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

—

1865



PRÉFACE

Depuis dix ans environ, la chimie est entrée dans une phase nouvelle. Les progrès de chaque jour lui ont imprimé des modifications profondes et elle est caractérisée aujourd'hui par ce travail de synthèse générale qui, de la coordination des phénomènes, dégage les lois et fonde une théorie.

En 1855, Gerhardt ouvrit largement cette voie par la publication de son admirable traité de chimie organique.

En même temps qu'il systématisait les connaissances de son époque, d'autres travailleurs non moins infatigables, MM. Wurtz, Cannizzaro, Hofmann, Willamson et beaucoup d'autres, aussi fervents, apportaient le contingent de leur activité.

Parfois, il est vrai, leurs découvertes entraînaient d'importantes modifications *au plan* primitif de l'édifice, mais

on peut affirmer que les idées de Gerhardt n'étaient point entamées en ce qu'elles avaient de fécond, d'essentiel, de logiquement conçu.

De cette série de travaux est sorti un ensemble de théories sur lesquelles repose aujourd'hui la science chimique.

Ces théories sont professées à peu près partout : en Allemagne, en Angleterre, en Italie. En France, où pourtant elles ont pris naissance, on n'en parle pas encore.

La plupart des chimistes reconnaissent qu'il est temps de mettre un terme à un système d'étude essentiellement rétrograde et faux; mais ils hésitent, en songeant au peu de secours que leur enseignement oral trouverait dans la foule des ouvrages élémentaires de chimie qui, avec la notation ancienne, propagent encore des idées surannées.

Si les considérations que nous exposons ici n'amenaient pas naturellement sous notre plume le nom de M. Wurtz, la vive sympathie qui nous attache à sa personne et surtout notre estime pour son caractère et les puissantes facultés de son esprit, suffiraient pour nous dicter l'éloge des belles *Leçons de philosophie chimique* qu'il vient de publier.

Ce livre est une date : c'est la chimie faisant une halte au milieu de ses conquêtes et reposant ses regards tantôt sur les chemins parcourus, tantôt sur les horizons à atteindre.

Mais un livre qui présente une science sous des points de vue aussi élevés, ne saurait convenir à ceux qui recherchent une initiation à cette science.

Les sommets intellectuels ne s'atteignent pas d'un coup d'aile; des stations inférieures sont nécessaires, et l'ouvrage que nous offrons au public n'a que la prétention d'être un point de départ.

Bien qu'élémentaire, il expose les théories modernes et contient les indications indispensables pour servir de guide

à ceux qui veulent s'élever vers les régions supérieures de la chimie.

La partie descriptive en paraîtra peut-être trop abrégée, si on la compare aux développements théoriques qu'on y trouve. Telle qu'elle est, elle suffit cependant aux élèves et dépasse même de beaucoup le cadre ordinaire de leurs études.

Nous nous sommes demandé dans le début s'il ne vaudrait pas mieux la restreindre plus encore, et la borner aux applications de la chimie à la médecine, faire en un mot une chimie médicale; mais nous avons cru devoir abandonner ce premier projet. Les médecins n'auront une idée réelle des parties de la chimie qui leur sont directement utiles que lorsqu'ils se résigneront à étudier cette science dans son ensemble. Nous avons espéré obtenir ce résultat en mettant autant que possible la chimie à leur portée sous un petit nombre de pages, et notre titre d'agrégé à la Faculté de médecine de Paris nous autorise à penser que notre livre deviendra un ouvrage classique pour la jeunesse médicale.

Selon nous, les étudiants s'engagent dans une fausse voie lorsqu'ils négligent la connaissance des lois pour s'attacher simplement à la notion matérielle d'une foule de faits dont ils surchargent inutilement leur mémoire. Les ouvrages spéciaux, d'ailleurs, sont à leur portée lorsqu'ils veulent aborder la pratique; et le premier élément d'une manipulation sérieuse consiste dans un jugement assaini par une doctrine positive qui apprenne à ménager les tâtonnements et à se rendre compte des imprévus. Nous sommes cependant loin de prétendre que l'étudiant doive se limiter à la philosophie chimique et ignorer absolument les propriétés des corps. Seulement, ici encore, nous sortons des sentiers battus. On a l'habitude *d'étudier isolément* les caractères des

divers corps, et l'on remarque à peine les caractères de groupe. Nous ferons l'inverse. Ainsi, en chimie organique, au lieu de passer successivement en revue les divers alcools, nous donnerons les caractères du groupe alcool, que nous ferons suivre du nom et des formules des corps qui le composent. Il sera ensuite facile à l'élève d'appliquer à chacun d'eux les propriétés générales qui appartiennent à tous.

Cette méthode ne nous empêchera pas, du reste, de signaler, dans un paragraphe spécial, venant après chaque groupe, le nom, les propriétés utiles et les modes usuels de préparation des corps les plus employés que ces divers groupes renferment.

L'élève n'ayant, de cette manière, qu'à retenir quelques séries de propriétés au lieu d'en retenir un nombre considérable, les conservera plus fidèlement dans sa mémoire.

Ce procédé nous a toujours réussi dans l'enseignement particulier, nous réussira-t-il encore dans cet ouvrage? Nous l'espérons, et c'est avec confiance que nous livrons notre travail au public, qui appréciera en dernier ressort.

PRINCIPES
DE CHIMIE
FONDÉE SUR LES THÉORIES MODERNES

PREMIÈRE PARTIE
GÉNÉRALITÉS

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Si nous jetons les yeux sur ce qui nous environne, nous sommes frappés par la vue d'une multitude d'objets d'une diversité infinie. Tous ces objets, quels qu'ils soient, ont reçu le nom générique de corps. Ainsi, le soleil, la terre, ma maison, la chaise sur laquelle je suis assis, la plume avec laquelle je trace ces lignes, l'encre dans laquelle je la plonge, et l'encrier qui la contient, sont des corps.

Ce qui constitue les corps s'appelle matière ou substance. D'une manière générale on peut dire, que la matière est tout ce qui frappe nos sens, et d'une manière plus scientifique, que la matière est tout ce qui obéit aux lois de la gravitation.

Les corps ne sont point formés d'une substance partout continue à elle-même, comme le démontrent leur porosité, leur faculté d'augmenter ou de diminuer de volume sous certaines influences, et même de changer d'état; ils sont constitués par une agrégation de petites masses placées à une certaine distance les unes des autres, nommées molécules, et maintenues en équilibre par le jeu des attractions et des répulsions qui s'exercent entre elles.

Ces molécules ne sont point la dernière limite à laquelle on puisse parvenir dans la division de la matière. En faisant agir d'autres forces on peut, dans la plupart des cas, les diviser elles-mêmes en masses plus petites, qui prennent le nom d'atomes.

Dans des cas exceptionnels elles ne sont pas divisibles. On dit alors que les corps auxquels elles appartiennent ont un atome et une molécule qui se confondent.

L'ensemble de tous les corps qui existent a reçu le nom de nature, et l'étude de la nature s'appelle philosophie naturelle.

Dans la philosophie naturelle on doit faire d'abord deux grandes divisions.

Certaines sciences étudient les corps vivants, surtout en tant que vivants, c'est-à-dire y recherchent les lois de la vie en laissant de côté les propriétés qu'ils ont de communes avec les corps bruts; lorsqu'elles s'occupent des corps bruts, elles n'étudient que leur manière d'être dans la nature, leurs propriétés extérieures, sans s'occuper des modifications que ces propriétés peuvent subir sous l'influence de tels ou tels agents. D'autres sciences, au contraire, en étudiant les corps bruts, recherchent et leurs propriétés extérieures et les modifications que nous pouvons leur imprimer à l'aide des agents dont nous disposons. Elles ne s'occupent pas des êtres vivants, ou, du moins, ne les étudient qu'au point de vue des propriétés communes à eux et aux corps bruts.

On donne le nom de sciences naturelles proprement dites ou d'histoire naturelle aux premières de ces sciences, et l'on réserve aux secondes le nom de sciences physiques.

Les sciences physiques contiennent deux sciences distinctes : la physique et la chimie.

La physique étudie les corps au point de vue de leurs propriétés et des actions qu'ils exercent les uns sur les autres, en tant que ces actions n'intéressent pas leur constitution intime.

La chimie, au contraire, s'occupe des propriétés des corps et des actions qu'ils exercent les uns sur les autres, en tant que ces actions touchent à leur constitution intime.

Cette définition de la physique et de la chimie, qui, à quelques modifications près dans la forme, est celle qu'on trouve dans tous les ouvrages, est incomplète. Après avoir dit que les phénomènes *chimiques touchent à la* constitution intime des corps, et les phé-

nomènes physiques, non, il reste à définir ce que l'on entend par constitution intime.

On dit que les corps ne sont pas modifiés dans leur constitution intime lorsque les phénomènes dont ils sont le siége se passent entre leurs molécules sans que ces dernières subissent d'altération ni dans le nombre des atomes qui les composent, ni dans la distance respective de ces atomes, ni dans leur mode de groupement, ni dans leur nature.

On dit, au contraire, d'un corps qu'il est modifié dans sa constitution intime lorsque sa molécule est altérée dans la nature, le nombre, la distance ou le mode de groupement des atomes qu'elle contient.

Ainsi : tous les phénomènes dans lesquels la molécule reste intacte sont du domaine de la physique; tous ceux, au contraire, dans lesquels la molécule est plus ou moins modifiée, appartiennent au domaine de la chimie.

Pour rendre cette définition tout à fait claire, donnons un exemple de ces deux ordres de phénomènes.

Si l'on prend du fer doux et qu'on le soumette à l'action d'un courant électrique, le fer acquiert toutes les propriétés d'un aimant. Interrompt-on le courant, le métal reprend toutes ses propriétés premières. Ses molécules n'ont subi aucune altération; la modification observée pendant un instant n'a point porté sur sa constitution intime : c'est un phénomène physique.

Que, par contre, on chauffe un morceau de phosphore à l'abri de l'air, pendant un temps suffisant et à une température de 240° environ; de jaunâtre, transparent, très-inflammable et soluble dans certains dissolvants qu'il était; il devient rouge, opaque, moins facilement inflammable, et insoluble dans les mêmes dissolvants. Il conserve ces nouveaux caractères après complet refroidissement. La modification opérée sous l'influence de la chaleur porte sur sa constitution intime. Le phénomène est un phénomène chimique.

En chimie, on range les corps en deux grandes classes : les corps simples et les corps composés.

Les corps simples sont ceux desquels on n'a pu jusqu'à nos jours retirer qu'une seule *et même espèce* de matière.

Les corps composés sont ceux dans lesquels on est parvenu à

mettre en évidence plusieurs substances jouissant de propriétés différentes. La notion de corps simple n'a rien d'absolu : tels, envisagés comme simples aujourd'hui, pourront être considérés comme composés demain.

Parmi les corps composés, il en est qui sont de simples mélanges, d'autres qui résultent d'une combinaison définie. On les distingue par deux caractères principaux :

1° Dans les mélanges, chaque élément peut être dans une proportion quelconque vis-à-vis des autres. Dans les composés qui résultent d'une combinaison, cette proportion est constante, définie.

2° Dans les mélanges, tous les éléments conservent les propriétés qui leur sont propres ; dans les composés qui résultent d'une combinaison, chaque élément perd les propriétés qui le caractérisent pour en acquérir de nouvelles communes à tous. On a véritablement un corps nouveau ; ainsi :

Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone, et le fer est attirable à l'aimant. Qu'on mêle du fer et du soufre réduits en poudre, fer et soufre auront conservé leurs propriétés ; on pourra retirer le fer à l'aide d'un aimant, et le soufre, en le dissolvant dans le sulfure de carbone.

Vient-on à chauffer la poussière précédente, une action chimique intervient ; la masse prend une couleur noire, et des propriétés nouvelles s'y manifestent : elle n'est plus attirable à l'aimant comme le fer, ni soluble dans le sulfure de carbone, comme le soufre. Avant d'avoir fait agir la chaleur, on avait un simple mélange ; on a maintenant une combinaison définie.

Lorsqu'une combinaison se produit, certains phénomènes en avertissent l'observateur : il y a toujours, dans ce cas, dégagement de chaleur et développement d'électricité, quelquefois production de lumière, souvent contraction de la masse.

La production des combinaisons est favorisée par la chaleur, la lumière, l'électricité, l'état naissant, la force catalytique, la masse et certaine propriété élective en vertu de laquelle un corps donné se combine avec un second corps plus facilement qu'il ne se combine avec un autre.

1° **Chaleur**. Dans l'action qu'exerce la chaleur sur le mélange de fer et de soufre, nous avons déjà vu comment intervient cet

agent

2° **Lumière.** La lumière intervient aussi très-souvent. C'est ainsi qu'un rayon violet suffit pour déterminer la combinaison subite du chlore et de l'hydrogène, laquelle ne se fait pas dans l'obscurité absolue.

3° **Électricité.** Ce fluide a une action qui n'est plus douteuse. Elle a été démontrée d'une manière éclatante par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène réalisée par M. Berthelot. Cette combinaison, qui ne se faisait à aucune température en dehors de l'action électrique, s'est faite facilement sous l'influence d'un fort courant.

4° **État naissant.** On entend par ce mot l'état dans lequel se trouvent les corps au moment où ils sortent d'une combinaison. L'expérience prouve que dans ces conditions ils ont plus de tendance à se combiner que lorsqu'on les prend à l'état de liberté.

5° **Action de masse.** Ce sont des actions dans lesquelles deux corps se chassent mutuellement d'une combinaison, celui qui est en plus grande quantité prenant la place de l'autre.

M. Deville a donné, dans ces derniers temps, une explication très-rationnelle des actions de masse. Il a été amené à conclure de ses expériences qu'il se passe, dans les décompositions des corps par la chaleur, des phénomènes analogues à ceux que l'on observe dans la vaporisation des liquides. De même que le passage d'un liquide à l'état gazeux exige une certaine quantité de chaleur qui est entièrement absorbée, de même un corps composé, pour se réduire en ses éléments, absorbe une quantité de chaleur égale à celle qu'il a dégagée en se formant.

Quand un liquide est chauffé à une température plus basse que son point d'ébullition, il émet encore des vapeurs. Bientôt, l'espace étant saturé, la vaporisation s'arrête, les vapeurs déjà formées équilibrant la tendance qu'aurait le reste du liquide à se vaporiser.

Un phénomène analogue s'observe dans les décompositions. Lorsqu'on chauffe un corps composé à une température insuffisante pour en opérer la décomposition complète, une partie cependant se dissocie en ses éléments, mais son poids ne forme qu'une très-faible portion de la masse totale. La dissociation paraît ensuite s'arrêter. Cet équilibre se produit lorsque la décomposition qui continue à se faire est exactement compensée par la recomposition qui a lieu en même temps.

Supposons maintenant qu'on chauffe à 120° de la vapeur d'eau dans un grand excès de chlore (l'eau se compose d'hydrogène et d'oxygène), une petite quantité d'hydrogène et d'oxygène deviendra libre. L'hydrogène libre tendra à se combiner soit au chlore, soit à l'oxygène; mais l'oxygène étant en très-faible quantité par rapport au chlore, c'est avec ce dernier corps que se combinera la plus grande partie de l'hydrogène; le phénomène se continuera ainsi, et, par conséquent, il se détruira plus d'eau qu'il ne s'en reconstituera, et la majeure partie de l'eau se trouvera dans un temps déterminé transformée en acide chlorhydrique (composé de chlore et d'hydrogène).

Si l'on chauffait, au contraire, de l'acide chlorhydrique dans une grande masse d'oxygène, l'oxygène se trouverait toujours en grand excès relativement au chlore. Dès lors, c'est avec l'oxygène que se combinerait la plus grande partie de l'hydrogène devenu libre dans la dissociation de l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique se trouverait ainsi presque entièrement transformé en eau. En un mot, les mêmes phénomènes s'accompliraient encore, mais dans un ordre inverse.

6° **Catalyse.** On a donné le nom de phénomènes catalytiques à des phénomènes dans lesquels un corps détermine une combinaison ou une décomposition par le seul fait de sa présence et sans intervenir dans la réaction.

7° **Propriétés électives.** Les propriétés électives en vertu desquelles les corps ont plus ou moins de tendance à se combiner, sont un fait d'expérience. Elles tiennent à la nature intime des corps. On peut le plus souvent les prévoir en se basant sur les considérations suivantes :

Lorsque deux corps se combinent, le composé peut être réduit en ses éléments sous l'influence d'un courant électrique. Dans ce cas, un des principes constituants se rend au pôle positif et l'autre au pôle négatif. On suppose le premier, celui qui va au pôle positif, chargé d'électricité négative, et on le dit électro-négatif par rapport au second, que l'on suppose chargé d'électricité positive, et qu'on dit électro-positif. Tous les corps simples peuvent être rangés en une série telle que chacun d'eux soit électro-positif vis-à-vis de tous ceux qui le précèdent, et électro-négatif vis-à-vis de tous ceux qui le suivent. L'expérience prouve que deux corps ont une tendance

à se combiner qui est en raison directe de la distance qui les sépare dans la série électrique.

Nous avons déjà vu que pour comprendre les divers phénomènes physiques et chimiques, on est obligé de supposer la matière formée par des particules indivisibles au moyen des forces dont nous disposons, particules que l'on nomme molécules ou atomes.

Nous avons vu de plus que ces deux mots sont loin d'être synonymes, la molécule étant généralement constituée par une agrégation d'atomes. La force qui lie ensemble les atomes dans la molécule a reçu le nom d'affinité; celle qui unit entre elles les molécules pour former les corps se nomme cohésion. Autrefois on définissait l'affinité la force qui unit les atomes de plusieurs substances différentes. Cette définition était incomplète. La force qui unit deux atomes d'hydrogène dans la molécule de ce corps est aussi bien de l'affinité que celle qui unit un atome d'hydrogène à un atome de chlore dans la molécule de l'acide chlorhydrique.

Par suite de cette fausse définition, le mot affinité présente, à côté de l'acception toute philosophique que nous venons d'indiquer, une acception différente. On appelle encore affinité la propriété élective dont nous avons parlé, et en vertu de laquelle certains corps sont plus ou moins aptes à se combiner. C'est à ce titre qu'on dit que le chlore a beaucoup d'affinité pour l'hydrogène.

On dit d'un corps composé qu'il est stable lorsqu'il résiste facilement aux agents de décomposition. Dans le cas contraire, on le dit instable.

Deux corps A et B peuvent souvent former plusieurs combinaisons définies, dans lesquelles ils entrent en proportions variables. Si l'on prend de chacune d'elles une quantité telle qu'elle contienne un poids constant du corps A, les quantités pondérables de la substance B seront toujours dans des rapports rationnels et commensurables.

Ainsi la quantité de A contenue dans des poids divers de chacun des composés qu'il forme avec B, étant 1, celles de B seront entre elles comme

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 \ldots$$

de même, le poids de A étant 2, ceux de B seront entre eux comme

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 \ldots$$

et ainsi de suite. Cette loi a reçu le nom de *loi des proportions multiples*, elle est due à Dalton.

Lorsque les corps qui se combinent affectent l'état gazeux, il y a toujours un rapport très-simple entre les volumes des deux gaz primitifs et le volume du composé formé, considéré à l'état de vapeur dans les mêmes conditions de pression et de température.

Le composé formé occupe souvent un volume plus faible que la somme des volumes des gaz élémentaires. On dit alors qu'il y a contraction. Cette contraction peut s'exprimer par la formule générale $\frac{V-v}{V}$ où V représente le volume du mélange des deux gaz, v le volume du composé formé.

Quelquefois le composé formé occupe le même volume que la somme des deux gaz élémentaires; ce cas ne se rencontre que lorsque les deux gaz élémentaires se combinent à volume égal, l'inverse n'est pas vrai. Toutes les fois que deux gaz se combinent à volume égal il n'y a point absence de contraction.

Jamais le volume du composé formé ne dépasse la somme des volumes des gaz élémentaires. En un mot, on n'observe jamais de dilatation dans la combinaison des gaz. Cette loi porte le nom de *loi de Gay-Lussac.*

CRISTALLOGRAPHIE — PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Cristallographie. La plupart des substances prennent des formes géométriques lorsqu'elles passent de l'état liquide ou gazeux à l'état solide avec une lenteur suffisante pour que leurs molécules puissent prendre les positions qui leur sont naturelles. Ces formes, toujours les mêmes lorsqu'elles se sont produites dans les mêmes conditions, ont reçu le nom de formes cristallines et les corps qui les revêtent celui de cristaux.

Les cristaux n'ont jamais d'angles rentrants. De pareils angles ne s'observent que sur des groupes de plusieurs cristaux accolés. Quelquefois ces accolements se font avec assez de symétrie pour que les groupements qui en résultent présentent un aspect régulier.

Les cristaux ne se cassent pas avec une égale facilité dans tous les sens. Généralement ils présentent deux ou trois directions dans lesquelles la cassure se fait facilement et suivant des faces planes parallèles entre elles. Ces faces parallèles prennent le nom de clivages. Quand on clive des cristaux dans les diverses directions où

le clivage est possible, on obtient de nouveaux solides qui ont été appelés solides de clivage.

On distingue dans un cristal des faces qui le limitent ABCD, ABEF (*fig.* 1); des arêtes, ou lignes formées par l'intersection de deux faces, AB, CD; et des angles qui résultent de l'intersection de trois faces au moins, comme l'angle ABDE, dû à l'intersection des trois faces ABCD, ABEF et BDEG.

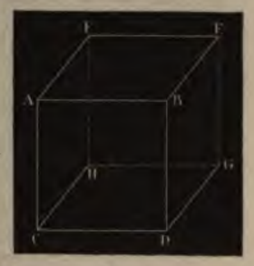
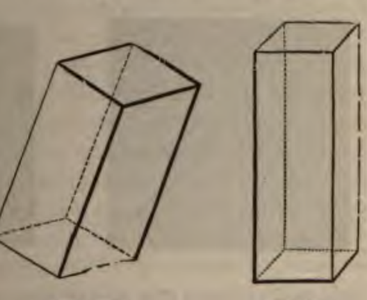


Fig. 1.

Si l'on fait une étude attentive des diverses formes cristallines que l'on rencontre dans la nature, on voit que plusieurs dérivent les unes des autres par une loi très-simple. L'ensemble de toutes les formes dérivées ainsi d'une forme type a reçu le nom de *Système cristallin*. Il y a six systèmes cristallins, c'est-à-dire six groupes dont chacun comprend des formes qui dérivent les unes des autres, et ne peuvent en aucune manière dériver de celles qui sont placées dans les cinq autres groupes.

Ces six systèmes peuvent être rangés en deux classes : la première renferme toutes les formes dans lesquelles les trois arêtes qui partent d'un même angle solide sont perpendiculaires entre elles; la deuxième renferme, au contraire, toutes les formes dans lesquelles les trois arêtes sont inclinées les unes par rapport aux autres.


Fig. 2. Fig. 3.

PREMIÈRE CLASSE. *Arêtes perpendiculaires*. Cette classe contient trois systèmes cristallins qui se différencient par les caractères suivants :

Premier système. Les trois arêtes y sont de longueur égale, c'est le système *cubique* ou régulier (*fig.* 1).

Deuxième système. Deux des trois arêtes sont de même longueur,

mais la troisième a une longueur différente de celle des deux autres, c'est le système *prismatique droit à base carrée* (*fig.* 2).

Troisième système. Les trois arêtes sont inégales, c'est le système *prismatique droit à base rectangle* (*fig.* 3).

Deuxième classe. *Arêtes inclinées.* Dans cette classe se trouvent rangés les trois derniers systèmes cristallins ; ils se différencient entre eux par les mêmes caractères qui ont servi à déterminer les trois premiers.

Quatrième système. Les trois arêtes sont de même longueur; c'est le système *rhombique* (*fig.* 4).

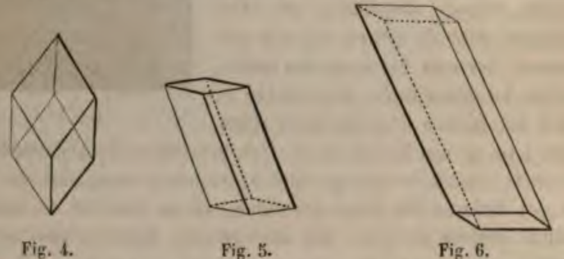


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Cinquième système. Deux des arêtes sont de même longueur, mais la troisième a une longueur différente de celle des deux autres, c'est le système *prismatique incliné à base rhombe* (*fig.* 5).

Sixième système. Les trois arêtes sont inégales; c'est le système

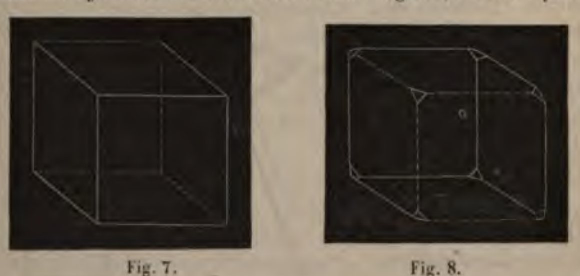


Fig. 7. Fig. 8.

prismatique incliné à base parallélogramme, ou système irrégulier (*fig.* 6).

Les formes types qui sont les pivots des six systèmes peuvent subir des modifications à l'aide desquelles les formes secondaires en

dérivent. Ces modifications consistent dans le remplacement d'une arête ou d'un angle du cristal par une ou plusieurs faces qui prennent le nom de faces de troncature. Si les faces de troncature qui portent sur les arêtes ou celles qui portent sur les angles sont prolongées jusqu'à ce qu'elles se rencontrent, on obtient une deuxième forme dérivée de la première. C'est ainsi qu'en remplaçant chaque angle du cube par une face également inclinée sur chaque arête et prolongeant toutes les faces, on obtient l'octaèdre régulier comme le montrent les *fig.* 7, 8 et 9.



Fig. 9.

Lorsqu'on ne prolonge pas les faces de troncature, le cristal contient à la fois les faces du solide primitif et les faces du solide dérivé. On a alors une forme composée telle que le cubo-octaèdre de la *fig.* 8.

La loi qui préside aux modifications dont nous venons de parler est connue sous le nom de *loi de symétrie*, elle s'exprime ainsi : Dans un cristal toutes les parties semblables doivent toujours être modifiées semblablement ; c'est pourquoi, dans un cube où toutes les arêtes sont semblables entre elles et où tous les angles sont semblables entre eux, une modification sur une arête ou sur un angle en entraîne une pareille sur toutes les autres arêtes ou sur tous les autres angles.

Il est cependant des cas spéciaux dans lesquels la moitié seulement des parties qui devraient être modifiées le sont réellement, une seule des deux parties alternatives ayant subi la modification. Les cristaux de cette nature sont dits hémiédres. Lorsqu'on les considère, on s'aperçoit que les facettes de troncature, que l'on nomme alors facettes hémédriques, se présentent toujours à droite ou toujours à gauche de l'observateur, de quelque façon que l'on tourne le cristal. Quand les facettes sont à droite, on dit que le cristal est hémièdre à droite. Quand elles sont à gauche, on le dit hémièdre à gauche.

Certaines substances affectent des formes cristallines, sinon tout à fait identiques, du moins assez voisines pour qu'on ne parvienne à les distinguer que par une mesure très-précise des angles. Encore ces angles sont-ils très-rapprochés. Si l'on fait cristalliser ensemble de pareilles substances, les unes et les autres entrent dans

un même cristal en proportions variables, et l'angle du cristal est intermédiaire entre ceux des divers corps qui en font partie. Les substances qui jouissent de cette propriété sont nommées isomorphes.

Propriétés optiques. Lorsqu'un rayon de lumière se réfléchit sous un certain angle, ou se réfracte en passant à travers des cristaux que l'on nomme *biréfringents*, il se polarise. On entend par ce mot qu'il acquiert la propriété de s'éteindre toutes les fois qu'on le fait se réfléchir ou se réfracter dans des conditions telles que s'il n'était pas déjà modifié, il passerait et prendrait un plan perpendiculaire à celui qu'il a déjà.

Lorsqu'un rayon polarisé tombe sur un cristal biréfringent, dans des conditions convenables pour qu'il s'éteigne, on peut le faire reparaître en interposant sur son passage des tubes pleins de dissolutions particulières ou une lame de certaines substances transparentes. Le rayon peut être éteint de nouveau si l'on tourne le cristal biréfringent d'un certain nombre de degrés soit à droite, soit à gauche. On dit alors que la substance interposée dévie vers la droite ou vers la gauche le plan de polarisation, qu'elle est dextrogyre ou lévogyre.

D'une manière plus générale, une substance qui présente vis-à-vis de la lumière l'action dont nous venons de parler est dite active, quel que soit le sens dans lequel elle agit.

Quand une substance active est susceptible de cristalliser, il y a un rapport entre la forme cristalline et le sens de la déviation. Ce rapport est tel qu'on peut, à l'inspection d'un cristal, dire si le corps qui le constitue est actif, et s'il est lévogyre ou dextrogyre. En effet, toutes les substances actives affectent en cristallisant des formes hémiédriques, et l'on remarque que celles qui dévient à droite le plan de polarisation sont hémièdres à droite, tandis que celles qui le dévient à gauche sont hémièdres à gauche. Cette mémorable découverte, entrevue d'abord par Herschel, a définitivement pris rang dans la science après les travaux de M. Pasteur.

ÉQUIVALENTS.

Si l'on fait dissoudre dans l'eau un composé de chlore et de mercure (chlorure de mercure), et qu'on place une lame de cuivre dans

cette solution, on verra la lame métallique devenir blanche, tandis que la dissolution bleuira, et cela sans qu'il se dégage la plus petite quantité de chlore. Au bout d'un certain temps, en retirant le métal et en le chauffant dans un appareil qui permette de recueillir les parties volatiles, on obtiendra un certain poids de mercure métallique, et la lame de cuivre reprendra sa couleur naturelle. Il suffira alors de la peser, et de défalquer de son poids celui qu'elle avait avant l'expérience pour constater une perte indiquant la disparition d'une certaine quantité de cuivre. Enfin, en examinant la dissolution devenue bleue avec les réactifs dont la chimie dispose, on constatera qu'elle renferme du cuivre, et qu'elle ne contient plus la moindre parcelle de mercure.

En comparant les poids de mercure précipité et de cuivre dissous, on trouvera que, pour 100 parties de mercure, il s'est dissous 31,50 parties de cuivre; ce rapport restant toujours strictement le même, quelles que soient les quantités réagissantes absolues de ces deux métaux. Que l'on prenne en second lieu une lame de fer et qu'on la plonge dans la liqueur cuivrique, d'où le mercure s'est entièrement déposé, le cuivre se précipitera à son tour, et le fer entrera en dissolution. En dosant le fer dissous, on trouvera que les 31,50 parties de cuivre auront été remplacées par 28 de fer, ce rapport restant le même dans quelque condition qu'on se place et toujours sans qu'on observe le moindre dégagement de chlore.

Enfin, qu'on prenne 28 parties de fer et qu'on les mette dans un composé de chlore et d'hydrogène (l'acide chlorhydrique), du gaz hydrogène se dégagera, et le fer en prendra la place. Si l'on recueille le gaz qui est mis en liberté pendant la dissolution totale de 28 parties de fer, on pourra en obtenir le poids en en mesurant le volume (on sait que 1 litre d'hydrogène pèse 0,0896), et ce poids sera égal à 1.

Il résulte de ce qui précède que 100 de mercure ayant été remplacés par 31,50 de cuivre, qui l'ont été à leur tour par 28 de fer sans que la quantité de chlore contenue dans la solution ait varié, 28 de fer sont équivalents à 31,50 de cuivre et à 100 de mercure.

Comme d'ailleurs 1 d'hydrogène a été remplacé par 28 de fer, ces deux quantités sont encore équivalentes, et comme enfin, plusieurs quantités *équivalentes à une quantité commune* sont équivalentes

entre elles, 1 d'hydrogène équivaut à 100 de mercure et à 31,50 de cuivre. Ce qui revient à dire que 100 de mercure, 31,50 de cuivre, 28 de fer et 1 d'hydrogène s'équivalent.

Les nombres, qui expriment ainsi les rapports selon lesquels les corps se remplacent dans les combinaisons chimiques, portent le nom d'*équivalents* ou nombres proportionnels. C'est à ce titre qu'on dit que les équivalents de l'hydrogène, du mercure, du fer et du cuivre, sont respectivement égaux à 1. 100. 28. 31,50.

Dans tous ces rapports l'hydrogène a été pris pour unité, parce qu'il est celui de tous les corps connus dont l'équivalent est le moins élevé.

Détermination des équivalents. La méthode précédente n'est ni applicable à tous les corps simples, ni suffisamment précise.

Il en existe une autre à l'aide de laquelle on peut déterminer d'une manière exacte l'équivalent de tous les corps. Soit à trouver l'équivalent du potassium relativement à l'hydrogène pris pour unité. On combine, d'une part, le potassium au chlore, et l'on obtient ainsi un composé nommé chlorure de potassium, dont on fait l'analyse. Cette analyse démontre que 100 parties de ce chlorure contiennent 47,65 de chlore et 52,35 de potassium.

On combine ensuite le chlore à l'hydrogène; en analysant l'acide chlorhydrique ainsi produit, on trouve qu'il contient en centièmes 97,26 de chlore et 2,74 d'hydrogène.

Enfin, on prend de chacun de ces composés une quantité telle qu'elle contienne le même poids de chlore. Soit ce poids 35,5, c'est-à-dire celui qui, dans l'acide chlorhydrique, est combiné à 1 d'hydrogène (ce que l'on trouve par la proportion :

$$2,74 : 97,26 :: 1 : x, \text{ d'où } x = 35,5)$$

la quantité d'acide chlorhydrique contenant ce poids de chlore sera 36,5. Le poids de chlorure de potassium qui renferme aussi 35,5 de chlore sera donné par la proportion :

$$47,65 : 100 :: 35,5 : x, \text{ d'où } x = 74,50.$$

Donc 74,50 de chlorure de potassium et 36,5 d'acide chlorhydrique renferment également 35,5 de chlore ; et comme 36,5 d'acide chlorhydrique contiennent 1 d'hydrogène, et 74,50 de chlorure de potassium, 39 de potassium ; 1 d'hydrogène et 39 de

potassium jouent le même rôle, sont équivalents. L'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui du potassium est donc 39.

Il est évident qu'au lieu de prendre l'équivalent du potassium vis-à-vis de l'hydrogène d'une manière directe, on pourrait y arriver d'une manière détournée; il suffirait de déterminer par la même méthode quelle est la quantité de potassium qui équivaut à 28 de fer ou à 100 de mercure, ou à 103,5 de plomb, etc., et comme 103,5 de plomb, 100 de mercure, 28 de fer équivalent à 1 d'hydrogène, le nombre trouvé serait le véritable équivalent du potassium, c'est-à-dire 39.

Ainsi, pour déterminer l'équivalent d'un élément A, on le combine à un autre corps B; d'autre part, on prend une combinaison de ce second corps B avec un troisième corps C dont l'équivalent soit connu, et l'on recherche quelle est la quantité de B qui y est combinée avec un équivalent de C. Soit P. cette quantité de B. En dernier lieu, l'analyse du composé A + B étant faite, on calcule quel est le poids de A qui y est uni à un poids de B égal à P; ce poids de A représente son équivalent.

Cette méthode présente cependant un inconvénient qui n'eût permis le plus souvent d'en retirer aucune indication précise, si Mitscherlich ne l'avait complétée par une découverte remarquable. Excellente dans les cas où il s'agit de déterminer l'équivalent des éléments qui ne forment qu'une seule série de combinaisons, elle cessait d'être applicable à ceux qui forment avec un seul et même corps simple des composés de différents ordres.

Par exemple, l'argent ne formant qu'un seul ordre de composés bien définis, son équivalent avait pu être déterminé par le procédé ci-dessus, et on l'avait trouvé égal à 108; mais on n'arriverait plus à des résultats aussi exacts si l'on voulait appliquer cette méthode à la recherche de l'équivalent du cuivre.

Le cuivre forme avec le chlore (ainsi qu'avec la plupart des corps auxquels il est susceptible de s'unir) deux composés : l'un, nommé protochlorure, contient en centièmes :

Chlore	36,04
Cuivre	63,96
	100,00

Le second, nommé bichlorure, contient en centièmes :

Chlore.	52,95
Cuivre.	47,05
	100,00

Veut-on partir du protochlorure pour déterminer l'équivalent du cuivre, en comparant ce composé au chlorure d'argent. Sachant que ce dernier contient :

Argent.	75,26
Chlore.	24,74
	100,00

et que l'équivalent de l'argent est 108, on calculera d'abord quelle est la quantité de chlore qui, dans le chlorure d'argent, est combinée à 108 d'argent ; ce qui sera donné par la proportion :

$$75,26 : 24,74 :: 108 : x, \text{ d'où } x = \frac{24,74 \times 108}{75,26} = 35,5$$

En second lieu, on cherchera quelle est la quantité de cuivre qui, dans le protochlorure de ce métal, est combinée à 35,5 de chlore ; à cet effet, on posera la proportion :

$$36,04 : 63,96 :: 35,5 : x, \text{ d'où } x = \frac{63,96 \times 35,5}{36,04} = 63.$$

63 sera l'équivalent du cuivre.

Si, au contraire, nous voulons partir du bichlorure de cuivre pour rechercher l'équivalent de ce métal, nous calculerons la quantité de ce corps qui, dans le bichlorure, est uni à 35,5 de chlore. Nous poserons donc la proportion :

$$52,95 : 47,05 :: 35,5 : x$$

$$\text{d'où } x = \frac{47,05 \times 35,5}{52,95} = 31,50 = \frac{63}{2}.$$

Le nombre 31,50 représentera donc l'équivalent du cuivre.

Ainsi, selon que nous aurons comparé l'un ou l'autre des deux chlorures de cuivre au chlorure d'argent, nous aurons trouvé pour le cuivre deux équivalents différents, dont l'un est le double de l'autre, et l'arbitraire seul pourra choisir parmi eux.

Mitscherlich, au contraire, a trouvé une loi qui permet, tout en appliquant la précédente méthode, de bannir tout arbitraire de cette détermination.

Ce chimiste a découvert que les corps isomorphes ont une constitution semblable, et il en a conclu que l'on ne devait comparer entre eux que des composés isomorphes. Si l'on applique cette règle au cas précédent, on verra que le protochlorure de cuivre étant seul isomorphe avec le chlorure d'argent peut seul lui être comparé. Dès lors le vrai équivalent du cuivre sera celui qui se déduit de cette comparaison, c'est-à-dire sera 63.

Avant que la loi de Mitscherlich fût connue, l'équivalent du cuivre avait été arbitrairement déduit de la composition du bichlorure de ce métal; de là l'équivalent 31,50, qui se trouve aujourd'hui encore dans la plupart des ouvrages élémentaires français, bien qu'il soit faux.

Il résulte cependant des faits précédents que le mot équivalent a un sens peu net; en réalité, on devrait dire qu'un corps simple a autant d'équivalents qu'il fait de combinaisons avec un seul et même autre élément. Il est clair, en effet, que si, dans le protochlorure de cuivre, 63 de cuivre étant combinés à 35,5 de chlore, tiennent la place de 108 d'argent, il est également vrai de dire que dans le bichlorure 31,50 du même métal sont unis à 35,5 de chlore et tiennent par conséquent, aussi, la place de 108 d'argent. Cette confusion disparaîtra lorsque à la notion d'équivalent nous substituerons celle bien plus claire et bien plus précise de poids atomique.

THÉORIE ATOMIQUE

Pour expliquer comment il se fait que les corps entrent dans les combinaisons en quantités qui affectent toujours entre elles le même rapport bien que variant avec chacun d'eux, les chimistes ont admis que les combinaisons résultent de la juxtaposition des atomes. Il suffit, d'assigner à ces atomes des poids différents dans les différents corps, pour comprendre comment les plus petites quantités pondérales qui puissent intervenir dans les réactions chimiques varient d'un corps à l'autre.

Supposons, par exemple, qu'un atome de potassium pèse 39 fois autant qu'un atome d'hydrogène, et qu'un atome de chlore exige pour former une combinaison définie un atome de l'un ou de l'autre de ces corps. Le poids de l'*atome de chlore* restant le même dans

les deux cas, il est évident qu'il faudra, pour le saturer, 39 fois plus de potassium en poids que d'hydrogène. De plus, comme ces rapports ne sauraient changer, lorsque la combinaison, au lieu de se faire entre deux atomes, se fait entre une quantité indéterminée d'atomes, il en résulte d'une manière générale que, pour saturer une quantité quelconque de chlore, il faut 39 fois plus de potassium que d'hydrogène; c'est le fait que nous avons déjà exprimé en disant que l'équivalent du potassium est 39 relativement à celui de l'hydrogène pris pour unité. Dans la théorie atomique, les équivalents des corps deviennent donc le poids de leur atome comparé au poids de l'atome d'hydrogène pris pour unité, et ils prennent le nom de poids atomiques.

La notion de poids atomique a néanmoins, comme nous le disions plus haut, quelque chose de plus précis que celle d'équivalent. C'est encore un rapport, mais un rapport mieux déterminé.

Ainsi, supposons qu'un atome d'oxygène joue le même rôle qu'un atome d'hydrogène, que les deux corps, en un mot, puissent se substituer atome à atome; l'expérience démontrant que 8 parties en poids d'oxygène en remplacent 1 d'hydrogène, il faudra en conclure que l'atome d'oxygène pèse 8 fois autant que l'atome d'hydrogène; que le poids atomique de l'oxygène est 8.

Admettons maintenant que, pour remplacer un seul atome d'oxygène, il en faille 2 d'hydrogène. Comme 1 d'hydrogène est remplacé par 8 d'oxygène, 2 le seront par 16, ce qui nous conduira à admettre que l'atome de l'oxygène pèse 16 fois plus que celui de l'hydrogène; que le poids atomique de l'oxygène est 16.

Donc, selon que l'atome d'oxygène se substitue à 1 ou à 2 atomes d'hydrogène le poids atomique du premier de ces corps est 8 ou 16, tandis que l'équivalent, qui ne représente qu'un simple rapport pondéral sans considération d'atomes, reste toujours égal à 8.

En même temps que les poids atomiques, nous devons considérer les poids moléculaires, c'est-à-dire les poids des molécules des corps simples ou composés rapportés à celui de l'atome d'hydrogène fait = 1.

Les corps composés ne sauraient avoir de poids atomiques, ils ont un poids moléculaire. Les corps simples ont à la fois un poids moléculaire et un poids atomique. Ces deux poids peuvent se con-

fondre dans les cas spéciaux où la molécule ne contient qu'un seul atome.

En connaissant le poids atomique de tous les corps simples et le poids moléculaire, soit de ces éléments soit des composés qu'ils forment, on a sur la constitution des corps des notions bien plus exactes que si l'on s'en tient au fait brutal des équivalents. Or, il est des moyens à l'aide desquels on peut arriver à cette connaissance.

Poids moléculaires. A l'état gazeux tous les corps, qu'ils soient simples ou composés, ont le même coefficient de dilatation, c'est-à-dire s'accroissent d'une égale fraction de leur volume pour un égal accroissement de température; tous se compriment également dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire se réduisent à une même fraction de leur volume pour un même accroissement de pression, toutes choses étant égales d'ailleurs. La force élastique des gaz est donc la même pour tous, et comme on admet que cette force élastique est due à la répulsion que les molécules gazeuses exercent sur les parois des vases qui les contiennent, les physiciens ont été conduits à penser que puisque tous les gaz ont la même force élastique, tous aussi contiennent sous le même volume le même nombre de molécules pourvu que la température et la pression soient les mêmes.

Cette hypothèse, d'abord émise par Avogadro, puis développée par Ampère, est plus connue sous le nom de ce dernier.

Partant de ce principe, comparons volumes égaux de chlore et d'hydrogène : nous trouverons que le volume de chlore pèse 35 fois et demie plus que celui d'hydrogène. Nous en conclurons que la molécule de chlore pèse 35 fois et demie plus que la molécule d'hydrogène.

Mais comme on le verra plus loin, la molécule d'hydrogène se compose de 2 atomes. Dès lors, l'atome d'hydrogène pèse moitié moins que sa molécule. Or, une molécule de chlore pesant 35 fois et demie autant qu'une molécule d'hydrogène, pèsera 71 fois autant qu'un atome du même corps. Si nous prenons le poids de l'atome d'hydrogène pour unité de poids moléculaire, comme nous l'avons pris pour unité de poids atomique, nous dirons donc que le poids moléculaire du chlore est 71.

Ainsi, on obtient le poids moléculaire d'une substance simple ou

composée en prenant sa densité de vapeur relativement à l'hydrogène et en multipliant par 2 le rapport obtenu.

Comme ordinairement on prend les densités de vapeurs relativement à l'air et que l'air pèse 14,435 fois plus que l'hydrogène, il faut multiplier par 14,435 la densité relative à l'air pour la transformer en densité relative à l'hydrogène.

Enfin, comme pour obtenir le poids moléculaire, on doit doubler le nombre qui indique cette dernière densité; il est plus court de multiplier la densité relative à l'air par le double du rapport 14,435, c'est-à-dire par 28,87. On obtient donc le poids moléculaire d'une substance en multipliant par 28,87, sa densité de vapeur prise relativement à l'air.

Si tous les corps étaient volatils, rien ne serait plus facile que de déterminer leurs poids moléculaires, mais il n'en est point ainsi; une foule de corps composés se détruisent avant d'avoir atteint la température où ils se réduiraient en vapeur. De là la nécessité d'un nouveau moyen pour déterminer les poids moléculaires.

Ou ces corps sont susceptibles d'entrer en combinaison avec d'autres corps, ou ils n'en sont pas capables. Prenons le premier cas et choisissons un exemple.

Soit l'acide stéarique (cet acide est un corps gras qui n'est point sensiblement volatil, et dans lequel un certain poids de potassium est susceptible de se substituer à un poids équivalent d'hydrogène). Ce composé a les plus grandes analogies de propriétés avec l'acide acétique qui peut aussi subir la substitution d'une partie de son hydrogène par du potassium et dont on a pu déterminer le poids moléculaire, ce corps étant volatil.

On constate par expérience: que le poids moléculaire de l'acide acétique est 60 et que, dans 60 parties de cet acide, 1 d'hydrogène peut être remplacé par 39 de potassium. Si l'on cherche ensuite quelle est la quantité d'acide stéarique qui peut se combiner à 39 parties de potassium en perdant 1 d'hydrogène, on trouve que cette quantité est égale à 284.

Ainsi donc 284 parties d'acide stéarique sont l'équivalent de 60 d'acide acétique, et comme 60 d'acide acétique représentent le poids de la molécule de cet acide, 284 doivent eux aussi représenter le poids de la molécule d'acide stéarique.

Cette méthode ne donne des résultats exacts qu'à la condition que

les corps que l'on compare aient la même constitution moléculaire. Ainsi un acide comme l'acide acétique ne pourrait être comparé à l'acide citrique, ou du moins il faudrait faire intervenir dans la comparaison des considérations d'un autre ordre.

Pour obtenir le poids moléculaire d'une substance non volatile, mais susceptible d'entrer en combinaison avec d'autres corps, il suffit, par conséquent, de déterminer quelle est la quantité de cette substance qui équivaut au poids moléculaire connu d'une matière volatile de même constitution. Cette quantité représente le poids de sa molécule.

Enfin, si la substance non volatile est incapable d'entrer en combinaison, on la soumet à l'action de réactifs qui la détruisent. On obtient ainsi des composés nouveaux dont le poids moléculaire peut être déterminé par une des méthodes précédentes. On cherche ensuite à remonter du poids moléculaire de ces derniers à celui du corps primitif, en choisissant pour poids moléculaire de celui-ci le nombre qui permet d'exprimer la réaction de la manière la plus simple. Ce procédé donne des résultats moins certains que les précédents, auxquels il faut toujours recourir de préférence, lorsqu'on le peut.

Si nous prenons pour unité de volume gazeux le volume de la quantité d'hydrogène dont le poids correspond à notre unité pondérale, il est clair, d'après ce qui précède, que le poids du même volume d'un corps simple ou composé quelconque, considéré à l'état gazeux, représentera sa densité de vapeur relative à l'hydrogène et par conséquent la moitié de son poids moléculaire; il suffira donc, pour avoir le poids moléculaire d'un corps, de multiplier par 2 le poids d'un volume de sa vapeur, ou, ce qui revient au même, le poids moléculaire d'un corps sera égal au poids de deux volumes de sa vapeur. On exprime ce fait en disant que tous les corps ont un poids moléculaire qui correspond à 2 volumes de vapeur.

Il est évident que si l'on prenait pour unité de volume gazeux un volume moitié moindre que le précédent, les poids moléculaires de tous les corps correspondraient à 4 volumes de vapeur.

La plupart des chimistes modernes, pour éviter les complications, acceptent le nombre 2; mais les auteurs anciens employaient le nombre 4, dont se servent encore aujourd'hui les auteurs élémentaires français.

On ne se basait pas, autrefois, sur l'hypothèse d'Ampère pour déterminer les poids moléculaires.

Beaucoup de ces poids étaient mal connus, et ne figuraient dans les traités de chimie que pour la moitié de ce qu'ils sont réellement. On avait alors des corps dont le poids moléculaire correspondait à 2 volumes, d'autres dont le poids moléculaire correspondait à 4 volumes. C'est à Gerhardt que revient l'honneur d'avoir remis en vigueur l'hypothèse d'Ampère en montrant que tous les poids moléculaires doivent correspondre à un même volume gazeux, 2 ou 4 vol., selon l'unité adoptée.

Il est pourtant des corps composés, tels que l'acide sulfurique hydraté et le chlorhydrate d'ammoniaque, qui paraissent faire exception à cette loi; leur poids moléculaire ne peut cependant en aucune manière être dédoublé; on ne le pourrait qu'en dédoublant en même temps les poids atomiques des corps simples qui les constituent, et ces poids atomiques sont trop sûrement établis pour qu'il soit possible de les modifier. Cependant la densité de vapeur de ces composés est telle que leur poids moléculaire correspond à 4 ou 8 et non à 2 ou 4 volumes de vapeur (*).

On a cherché, par une hypothèse dans l'exposition de laquelle nous ne pouvons entrer ici, à faire rentrer ces faits dans la loi générale; jusqu'à présent cette hypothèse n'est pas démontrée, mais on n'a pas non plus suffisamment prouvé qu'elle soit fausse. Quoi qu'il en soit, il reste établi qu'aucun poids moléculaire ne correspond à moins de 2 (nouvelle unité) ou 4 (ancienne unité) volumes gazeux; il est également établi que les corps dont la constitution est très-compliquée ont seuls des poids moléculaires correspondant à plus de 2 ou 4 volumes. Néanmoins, les exceptions dont nous venons de parler rendent nécessaires, des moyens de contrôle propres à vérifier les poids moléculaires déduits des densités de vapeur.

On connaît un composé d'hydrogène et de carbone (gaz des marais). Ce composé gazeux a une densité telle que son poids moléculaire, déduit de cette densité, est égal à 16; ce poids est-il exact ?

L'analyse démontre que le gaz des marais contient $\frac{3}{4}$ de son poids de carbone et $\frac{1}{4}$ d'hydrogène; si donc son poids moléculaire est

(*) 4 ou 8, 2 ou 4, représentent la même chose à cause des différentes unités de volume adoptées. Ces différences nous obligent à mettre toujours au lieu d'un seul nombre deux nombres, dont l'un est le double de l'autre, au lieu de dire 2, nous disons 2 ou 4.

16, ce poids est formé de 12 parties de carbone correspondant à 1 ou plusieurs atomes de ce corps (*), et de 4 parties d'hydrogène = 4 atomes, puisque l'atome d'hydrogène pèse 1.

L'atome étant une masse indivisible par les agents chimiques, la plus petite quantité d'hydrogène qui, dans le composé dont il s'agit, puisse être remplacée par un autre corps, est égale à 1, c'est-à-dire au quart de l'hydrogène contenu dans la substance; si donc le poids moléculaire du gaz des marais est en réalité 16, au $\frac{1}{4}$, ou aux $\frac{2}{4}$, ou aux $\frac{3}{4}$, ou aux $\frac{4}{4}$, de l'hydrogène on pourra substituer un autre corps simple.

Si, par contre, le poids moléculaire du gaz des marais n'était que 8, ce gaz serait composé de 6 de carbone et de 2 d'hydrogène. On ne pourrait donc remplacer que la moitié ou la totalité, mais jamais le quart de ce dernier élément par un autre.

Si enfin le poids moléculaire était 32, il y aurait 8 d'hydrogène, et ce métalloïde pourrait être remplacé par huitièmes.

Or, dans le gaz des marais l'hydrogène est remplaçable par quarts, et seulement par quarts ; son poids moléculaire déduit de sa densité de vapeur est donc exact. En résumé, les densités de vapeurs donnent dans le plus grand nombre des cas les poids moléculaires exacts; cependant, comme il existe quelques exceptions, il faut toujours contrôler le résultat qu'on en déduit par le système des substitutions.

Poids atomiques. Deux méthodes sont usitées pour la détermination des poids atomiques, elles se prêtent un mutuel appui.

Première méthode. Pour déterminer le poids atomique d'un corps simple, il faut connaître d'abord les poids moléculaires du corps à l'état de liberté et de tous les composés ou au moins de la plus grande partie des composés qu'il forme; il faut connaître, en outre, la composition quantitative de ces derniers. On choisit alors, comme étant le poids de l'atome, le plus grand nombre qui divise exactement les poids de ce corps contenus soit dans sa molécule libre, soit dans celle de ses divers composés. En effet, une molécule ne peut contenir qu'un nombre entier d'atomes, puisque ceux-ci sont indivisibles ; et le poids d'un nombre quelconque d'atomes est nécessairement toujours susceptible d'être divisé par celui d'un seul atome.

(*) Je dis un ou plusieurs parce que je ne suppose pas le poids atomique du carbone connu.

Un exemple est nécessaire pour bien faire comprendre ce qui précède, et comme nous avons hâte de justifier ce que nous avons dit au sujet de l'hydrogène, à savoir, que sa molécule contient 2 atomes, nous commencerons par la détermination du poids atomique de cet élément.

En comparant les poids de volumes égaux d'hydrogène libre, d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique, d'acide iodhydrique, d'acide cyanhydrique, d'acide sulfhydrique, d'ammoniaque, d'hydrogène phosphoré, d'éthylène ; de vapeurs d'alcool, d'éther, d'acide acétique, d'acide formique et d'eau, on trouve pour les molécules de ces divers corps des poids qui, comparés à celui de la molécule d'hydrogène prise pour unité (et non à celui de l'atome que nous supposons encore inconnu), sont les suivants :

NOMS DES CORPS.	POIDS DE LEURS MOLÉCULES RAPPORTÉ AU POIDS DE LA MOLÉCULE DE L'HYDROGÈNE = 1.	Composition quantitative de la molécule.	
		QUANTITÉS D'HYDROGÈNE CONTENUES DANS LA MOLÉCULE	QUANTITÉS DE :
Hydrogène libre . . .	1	1	0 autre corps.
Acide chlorhydrique. .	18,25	1/2	17,75 de chlore.
Id. bromhydrique .	40,50	1/2	40, de brome.
Id. iodhydrique. . .	64,00	1/2	63,5 d'iode.
Id. cyanhydrique. .	13,5	1/2	13 de carbone et d'azote réunis.
Eau	9	1	8 d'oxygène.
Acide sulfhydrique. .	17	1	16 de soufre.
Acide formique. . . .	23	1	21 de carbone et oxygène réunis.
Ammoniaque.	8,5	3/2	7 d'azote.
Hydrogène phosphoré.	17	3/2	15,5 de phosphore
Acide acétique. . . .	30	2	28 de carbone et oxygène réunis.
Éthylène.	14	2	12 de carbone.
Alcool.	31	3	28 de carbone et oxygène réunis.
Éther	37	5	32 de carbone et oxygène réunis.

On voit, à l'inspection de ce tableau, que le plus grand commun

diviseur des nombres $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2, 3, 5, qui expriment les poids d'hydrogène contenus dans les molécules des divers corps examinés est $\frac{1}{2}$. $\frac{1}{2}$ représente donc le poids de l'atome de ce corps. Tous les poids exprimés dans ce tableau se rapportant à la molécule d'hydrogène, dire que l'hydrogène a un atome qui pèse $\frac{1}{2}$, c'est dire que son atome pèse la moitié moins que sa molécule.

Si l'on veut prendre pour unité le poids de cet atome au lieu de prendre pour unité le poids de la molécule, celle-ci devient égale à 2, et tous les nombres qui figurent dans le précédent tableau se trouvent doublés. Le tableau prend alors la forme suivante :

NOMS DES CORPS.	POIDS MOLÉCULAIRES RAPPORTÉS AU POIDS DE L'ATOME D'HYDROGÈNE.	Composition quantitative de la molécule.	
		QUANTITÉ D'HYDROGÈNE CONTENUE DANS LA MOLÉCULE	QUANTITÉS DE :
Hydrogène libre . . .	2	2	0 d'autre corps
Acide chlorhydrique .	36.5	1	35,5 de chlore.
Acide bromhydrique .	81	1	80 de brome.
Acide iodhydrique . .	128	1	127 d'iode.
Acide cyanhydrique. .	27	1	26 de cyanogène
Eau	18	2	16 d'oxygène.
Acide sulfhydrique. .	34	2	32 de soufre.
Acide formique. . . .	46	2	43 de carbone et oxygène.
Ammoniaque.	17	3	14 d'azote.
Hydrogène phosphoré.	34	3	31 de phosphore
Acide acétique	60	4	56 de carbone et oxygène.
Éthylène.	28	4	24 de carbone.
Alcool.	62	6	56 de carbone et oxygène.
Éther	74	10	64 de carbone et oxygène.

Maintenant que voilà justifiée notre hypothèse d'une molécule d'hydrogène composée de deux atomes, nous chercherons, toujours par le même procédé, à déterminer le poids atomique de l'azote, mais en rapportant, selon l'usage, tous les poids moléculaires au poids de l'atome et non plus au poids de la molécule d'hydrogène.

A cet effet nous examinerons comme précédemment les poids moléculaires et la composition de divers composés azotés volatils, tels que le protoxyde et le bioxyde d'azote, l'hypoazotide, l'acide

azotique hydraté et anhydre et l'ammoniaque; nous pourrons former ainsi le tableau suivant :

NOMS DES CORPS.	POIDS DE LA MOLÉCULE RAPPORTÉ A CELUI DE L'ATOME D'HYDROGÈNE = 1.	TENEUR DES CORPS EN AZOTE.	TENEUR DES CORPS EN :
Protoxyde d'azote. . .	44	28	16 d'oxygène.
Bioxyde d'azote. . . .	30	14	16 d'oxygène.
Hypoazotide	46	14	32 d'oxygène.
Acide azotique hydraté	63	14	49 d'oxygène et d'hydrogène réunis.
Acide azotique anhydre	108	28	80 d'oxygène.
Ammoniaque.	17	14	3 d'hydrogène.
Azote	28	28	0 d'autres corps.

On voit que l'azote entre dans la molécule des divers corps qui figurent dans ce tableau pour un poids égal tantôt à 14, tantôt à 28. 14 étant le plus grand commun diviseur de ces nombres représentera le poids atomique de l'azote. Il faudrait, pour fausser ces conclusions, qu'on découvrît une nouvelle combinaison de l'azote dans la molécule de laquelle entrerait une quantité de ce métalloïde égale à un sous-multiple de 14.

Deuxième méthode. Cette méthode est due à Dulong et Petit.

Connaissant déjà les poids atomiques de plusieurs corps, ces savants reconnurent que, pour élever de 1 degré de chaleur des poids de divers corps simples proportionnels à leurs poids atomiques, il faut toujours la même quantité de chaleur. Ainsi, pour élever de 1 degré 23 grammes de sodium, 32 grammes de soufre, 118 grammes d'étain, 31 grammes de phosphore, etc., il faut une même quantité de chaleur que nous représenterons provisoirement par la lettre P.

Comme nous savons d'ailleurs que la chaleur spécifique ou capacité calorifique est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré l'unité de poids d'un corps, cherchons la chaleur spécifique des quatre éléments ci-dessus en fonction de P.

P élève de 1 degré 23 grammes de sodium, or il est évident que, pour élever également de 1 degré 1 gramme, c'est-à-dire 23 fois moins de cet élément, il faudrait aussi 23 fois moins de chaleur,

c'est-à-dire $\frac{P}{23}$. $\frac{P}{23}$ représente donc la capacité du sodium pour la chaleur.

On trouverait de même que la capacité calorifique du soufre est $\frac{P}{32}$, celle de l'étain $\frac{P}{118}$, celle du phosphore enfin $\frac{P}{31}$.

On voit que les chaleurs spécifiques décroissent quand les poids atomiques augmentent et cela dans le même rapport; si bien que les poids atomiques étant 1, 2, 4, 8, 16, etc., les chaleurs spécifiques seront : $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, etc.

L'arithmétique nous apprend que si les deux facteurs d'une multiplication subissent des modifications telles que l'un d'eux, devienne 2, 3, 4, 5 fois plus petit quand l'autre devient 2, 3, 4, 5 fois plus grand, le produit est invariable. On doit donc obtenir toujours sensiblement le même nombre lorsqu'on multiplie les chaleurs spécifiques de divers corps (que l'on trouve à l'aide des moyens physiques) par les poids atomiques de ces mêmes corps.

Ainsi le produit du poids atomique du sodium par sa chaleur spécifique sera $\frac{P \times 23}{23} = P$, Le produit du poids atomique du soufre par sa chaleur spécifique sera $\frac{P \times 32}{32} = P$.

Le nombre constant P a été déterminé numériquement, il est sensiblement égal à 6,666.

Veut-on connaître le poids atomique d'un corps simple. On détermine sa chaleur spécifique, soit C cette chaleur, et soit x son poids atomique inconnu, on a :

$$C \times x = 6{,}666\text{; d'où l'on tire } x = \frac{6{,}666}{C}.$$

On trouve donc le poids atomique en divisant le nombre 6,666 par la chaleur spécifique, résultat de l'expérience.

Dulong et Petit ont exprimé cette loi en disant que les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques.

Pour que cette méthode puisse être employée, il faut que les corps soient dans des états semblables lorsqu'on en détermine la chaleur spécifique. Ainsi la chaleur spécifique des gaz ne pourrait pas servir à la détermination de leur poids atomique. Mais, dans ce cas, on arrive au résultat cherché par un moyen détourné.

M. Wœstyn a reconnu que, dans les corps composés, chaque

atome conserve sa chaleur spécifique. Si un corps composé contient dans sa molécule 2, 3, 4 atomes simples, le produit de sa chaleur spécifique par son poids moléculaire sera 2, 3, 4 fois le nombre constant 6,666.

Si donc on veut avoir le poids atomique d'un gaz, on l'engage dans une combinaison qui puisse prendre l'état solide et dont on détermine la chaleur spécifique; on multiplie le nombre qui représente cette capacité calorifique par le poids moléculaire de la combinaison et en divisant le produit par 6,666, on a pour quotient le nombre d'atomes qui constituent la molécule. L'analyse du composé étant faite, et le poids atomique de l'un de ses éléments constituants étant connu, le poids atomique de l'autre s'en déduit naturellement.

Soit, par exemple, qu'on veuille trouver par ce moyen le poids atomique de l'oxygène, on le combinera à l'hydrogène et l'on déterminera la chaleur spécifique de l'eau formée, ou plutôt on saura qu'elle est égale à 1, puisque la chaleur spécifique de l'eau a été prise pour unité de chaleur spécifique; d'un autre côté, on déterminera le poids moléculaire de l'eau et on le trouvera égal à 18. Or, 18 contenant 3 fois 6, on en conclura que l'eau contient 3 atomes; enfin l'analyse de l'eau a été faite et a montré que 18 d'eau contiennent 16 d'oxygène et 2 d'hydrogène. Nous savons d'ailleurs que le poids de l'atome d'hydrogène est 1, nous devons en conclure que l'atome d'oxygène pèse 16. En effet, s'il pesait moins de 16, il y en aurait plus d'un dans la molécule de l'eau et comme celle-ci contient déjà 2 atomes d'hydrogène, elle contiendrait plus de 3 atomes, ce qui serait en contradiction avec les conclusions déduites de la capacité de l'eau pour la chaleur.

On a vu qu'au lieu de diviser 18 par 6,666 nous l'avons divisé seulement par 6. C'est qu'en effet le nombre P n'est pas absolument constant et varie entre 6 et 7; en prenant 6,666, nous n'avons fait que prendre une moyenne. Ceci, du reste, n'infirme en rien la loi ni les résultats qu'on en déduit. Les chaleurs spécifiques ne sont qu'approchées, parce qu'on ne peut point connaître la quantité de chaleur qu'absorbe un corps pour se dilater en même temps qu'il s'échauffe, quantité qui s'ajoute à la chaleur spécifique trouvée et fausse les résultats ; mais ce léger désaccord entre la théorie et l'expérience n'a aucun inconvénient : il tend, il est vrai, à donner des poids atomiques seulement approchés; heureusement l'approxima-

tion est assez grande pour que les analyses des composés dans lesquels entrent les corps dont on cherche les poids atomiques suffisent à fixer complétement ces derniers.

Soit à déterminer le poids atomique de l'argent, nous diviserons le nombre 6,666 par sa chaleur spécifique 0,05701 et nous obtiendrons ainsi $\frac{6,666}{0,05701} = 117$; si, d'un autre côté, nous combinons l'argent au chlore et que nous fassions l'analyse du chlorure d'argent, nous trouverons que pour 35,5 de chlore ce composé contient 108 d'argent.

35,5 représentant le poids d'un atome de chlore, on pourra considérer ce dernier comme combiné avec 1, 2, 3, 4... etc , atomes d'argent. Or, dans ces diverses hypothèses, le poids atomique de l'argent serait 108, 54, 27,... etc.

D'un autre côté, on pourra supposer dans le chlorure d'argent un seul atome d'argent pour 2, 3, 4, 5... etc., atomes de chlore, de telle façon que la quantité d'argent combinée à 35,5 de chlore ne représentât que la moitié, le quart, le cinquième... etc , du poids de son atome. Dans ces diverses hypothèses le poids atomique de l'argent serait 216, 324, 432, 540,... etc.

On peut faire d'autres hypothèses encore; mais, quelles qu'elles soient, elles donnent toutes pour le poids atomique de l'argent des valeurs qui s'éloignent considérablement du nombre 117 trouvé par la chaleur spécifique. Une seule supposition donne une valeur qui s'accorde sensiblement avec ce nombre c'est celle dont on déduit le poids atomique 108; 108, devra donc être considéré comme le vrai poids atomique de l'argent (*).

Il nous reste maintenant à faire connaître les poids atomiques des différents corps simples. Comme nous avons déjà fait remarquer que ces poids ne se confondent point avec les anciens équivalents dont très-souvent ils représentent des multiples et avec lesquels ils ont même quelquefois des rapports moins simples, il est nécessaire aussi de les mettre en regard avec ces anciens équivalents; d'autant plus que les ouvrages élémentaires français emploient encore ces derniers. Nous donnons par suite ci-après une

(*) Trois corps, le bore, le silicium et le carbone ont un poids atomique qui ne correspond pas à celui qu'on déduirait de leur chaleur spécifique. Mais ces trois corps affectant divers états allotropiques dans chacun desquels leur chaleur spécifique varie. Cette *exception ne prouve* pas contre la loi.

table formée de 4 colonnes dont la première contient les noms des corps élémentaires, la deuxième les symboles par lesquels on représente ordinairement ces corps, la troisième leur poids atomique et la quatrième leur équivalent.

Dans cette table nous avons marqué d'une astérisque les corps qui sont assez peu importants et assez peu connus pour que nous n'ayons pas à en faire l'histoire détaillée.

NOMS DES ÉLÉMENTS.	SYMBOLES QUI LES REPRÉSENTENT.	POIDS ATOMIQUES.	ÉQUIVALENTS.
Hydrogène	H	1	1
Chlore	Cl	35,5	35,5
Brome	Br	80	80
Iode	I ou Io	127	127
Fluor	Fl	19	19
Oxygène	Θ	16	8
Soufre	S	32	16
Sélénium	Se	79,50	39,75
Tellure	Te	129	64,5
Bore	B	11	11
Carbone	C	12	6
Silicium	Si	28	21
Zirconium *	Zr	89,6	33,6
Étain	Sn	118	59
Titane *	Ti	50	25
Tantale *	Ta	184,4	92,2
Azote	Az	14	14
Phosphore	P ou Ph	31	31
Arsenic	As ou Ar	75	75
Antimoine	Sb	122	122 ou 61
Bismuth	Bi	210	155
Potassium	K	39	39
Sodium	Na	23	23
Lithium *	Li	7	7
Césium *	Cs	133,036	133,036
Rubidium *	Rb	85,36	85,36
Thallium *	Tha	204	204
Argent	Ag	108	108
Baryum	Ba	137	68,5

NOMS DES ÉLÉMENTS.	SYMBOLES QUI LES REPRÉSENTENT.	POIDS ATOMIQUES.	ÉQUIVALENTS.
Strontium.	St ou Sr	87,5	43,75
Calcium.	Ca	40	20
Magnésium.	Mg	24	12
Glucinium *.	Gl	14	7
Thorium *.	Th	119	59,5
Yttrium*.	Yt	64,30	32,18
Erbium *.	Erb	Inconnu.	Inconnu.
Therbium *.	The	Inconnu.	Inconnu.
Cérium *.	Ce	92	46
Lantane *.	La	92,8	46,4
Didyme *.	Di	96	48
Plomb.	Pb	207	103,5
Mercure.	Hg	200	100
Cuivre.	Cu	63	31,5
Zinc.	Zn	65,02	32,51
Cadmium.	Cd	112	56
Nickel.	Ni	59	29,5
Cobalt.	Co ou Cb	59	29,5
Chrome.	Cr	53,5	26,75
Manganèse.	Mn	55	27,5
Fer.	Fe	56	28
Molybdène *.	Mo	96	48
Tungstène *.	W ou Tu	184	92
Vanadium *.	V	68,5	68,5
Uranium *.	U	120	60
Aluminium.	Al	27,5	13,75
Niobium *.	Nb	Inconnu.	482
Pélopium *.	Pe	Inconnu.	Inconnu.
Ilménium *.	Il	Inconnu.	63
Or.	Au	196,5	98,25
Platine.	Pt	197	98,5
Osmium *.	Os	197	98,5
Iridium *.	Ir	197	98,5
Rhodium *.	Rh	104	52
Palladium *.	Pd	106,5	53,25
Ruthénium *.	Ru	104	52
Indium *.	In	Inconnu.	Inconnu.
Wasium *.	Wa	Inconnu.	Inconnu.

NOTATIONS, FORMULES ET ÉQUATIONS CHIMIQUES

La notation chimique a pour objet de représenter les divers corps connus par des formules abrégées qui indiquent à la fois leur poids moléculaire, leur composition qualitative et leur composition quantitative; elles permettent de mieux saisir le sens des diverses réactions.

Pour construire ces formules on a pris un symbole qui représente l'atome (l'atome et non la molécule) de chaque corps simple; ce sont ces symboles que nous avons placés dans le tableau précédent. Ces symboles s'obtiennent d'ordinaire en prenant la première lettre du nom du corps, ainsi O pour l'oxygène S pour le soufre (*), etc. Quand il y a plusieurs corps dont le nom commence par la même lettre, on conserve cette première lettre seule pour désigner celui d'entre eux qui est le plus anciennement connu et on prend pour symbole des autres les deux premières lettres de leur nom. C'est ainsi que : soufre, sélénium, silicium, strontium, commençant tous par S, S signifie le soufre, tandis que pour le silicium on a pris Si, pour le sélénium Se, pour le strontium St.

Il y a pourtant quelques exceptions à cette règle : quelquefois, au lieu des deux premières lettres on prend la première et une de celles qui se trouvent dans le corps du mot. Ainsi de arsenic on a fait As, de stannum (étain) Sn, de stibium (antimoine) Sb, de hydrargyrum (mercure) Hg.

Enfin de même que quelques symboles sont tirés du latin comme les trois derniers, il en est qui sont tirés de l'allemand. Le symbole du tungstène est W de l'allemand Wolfram.

Tous les corps simples étant indiqués par un symbole qui représente non-seulement leur nature, mais encore le poids de leur atome, rien n'est simple comme de représenter une molécule composée. Il suffit d'écrire à côté les uns des autres les divers atomes qui la constituent, en mettant au-dessus de chacun d'eux un exposant qui en indique le nombre. On se dispense de mettre cet exposant lorsqu'il est égal à 1. Ainsi SO^3 représente une molécule composée formée d'un atome de soufre et de 3 atomes d'oxygène.

(*) Plusieurs symboles s'emploient barrés pour indiquer qu'on les prend avec la valeur qu'ils ont dans la notation atomique, et seulement pour éviter la confusion que l'on pourrait faire, plusieurs auteurs notant encore en équivalents.

Dans l'écriture symbolique on est convenu d'écrire toujours le premier, celui des divers composants qui est le plus électro-positif. Mais cette règle n'est exactement suivie que pour les composés qui ne contiennent que deux éléments.

Il est clair que les formules dont nous parlons représentent la composition qualitative des corps. Il est clair aussi qu'elles représentent leur poids moléculaire. Une molécule ne pouvant avoir d'autre poids que la somme du poids des atomes qu'elle renferme, il suffit, pour savoir combien elle pèse, de multiplier le poids atomique de chaque élément par son exposant et d'additionner tous les produits. Ainsi la glycérine ayant pour formule $C^3H^8O^3$, son poids moléculaire sera égal :

Au poids de 3 atomes de carbone.	$3 \times 12 = 36$
+ Au poids de 8 atomes d'hydrogène.	$8 \times 1 = 8$
+ Au poids de 3 atomes d'oxygène.	$3 \times 16 = 48$
En tout.	92

Enfin, ces formules représentent aussi la composition centésimale des corps. Connaissant la quantité des divers éléments contenus dans un certain poids du composé qui est celui de sa molécule, on arrive par une simple proportion à connaître sa composition centésimale.

Soit, par exemple, à chercher la composition centésimale de l'acide acétique $C^2H^4O^2$, on déduira d'abord de cette formule que la molécule de cet acide pèse 60, et contient 2 atomes $= 24$ de carbone, 4 atomes $= 4$ d'hydrogène, et 2 atomes ou 32 d'oxygène.

On posera ensuite les trois proportions :

1° $60 : 24 :: 100 : x$, d'où $x = \frac{24 \times 100}{60} = \frac{24 \times 10}{6} = 40$;

2° $60 : 4 :: 100 : x$, d'où $x = \frac{4 \times 100}{60} = \frac{4 \times 10}{6} = 6,666$;

3° $60 : 32 :: 100 : x$, d'où $x = \frac{32 \times 100}{60} = \frac{32 \times 10}{6} = 53,333$

Nous savons maintenant comment, à l'aide d'une formule, on peut connaître la composition quantitative et qualitative, et le poids moléculaire du composé qu'elle représente. Il nous reste à voir comment, étant donné un corps, on peut en établir la formule; c'est l'autre côté du problème.

Pour établir les formules d'un corps composé, on recherche d'abord par l'analyse quelle est sa composition en centièmes; puis on détermine son poids moléculaire. Par une série de proportions on

cherche ensuite quelle est la composition d'un poids de cette substance que l'on a reconnu représenter le poids de sa molécule. Enfin, on divise les quantités de ses divers éléments par leur poids atomique, le quotient montre combien il y a d'atomes de chacun d'eux. Il suffit, en dernier lieu, d'écrire à côté les uns des autres, en commençant par le plus électro-positif, les symboles qui expriment les divers atomes, et de surmonter ces symboles d'un exposant qui indique le nombre de ces atomes.

Appliquons cette règle à un exemple particulier : soit à établir la formule de l'acide propionique. Nous ferons l'analyse de cet acide et nous verrons qu'il contient en centièmes 48,648 de carbone, 43,243 d'oxygène, et 8,108 d'hydrogène (ces chiffres additionnés donnent 99,999 ou 100 à 1 millième près).

Nous rechercherons ensuite son poids moléculaire que nous trouverons égal à 74.

Cela fait nous poserons les trois proportions :

1° 100 : 48,648 :: 74 : x, d'où $x = 35{,}999$, sensiblement 36.
2° 100 : 43,243 :: 74 : x, d'où $x = 31{,}999$, sensiblement 32.
3° 100 : 8,108 :: 74 : x, d'où $x = 5{,}999$, sensiblement 6.

Ainsi donc une molécule d'acide propionique pèse 74 et contient 36 de carbone, 6 d'hydrogène et 32 d'oxygène.

L'atome de carbone pesant 12, nous aurons le nombre d'atomes de ce corps contenus dans la molécule d'acide propionique en divisant par 12 le poids qu'elle en renferme, c'est-à-dire 36, et comme $\frac{36}{12} = 3$, nous en conclurons qu'elle contient 3 atomes de carbone.

De même l'atome d'oxygène pesant 16, nous diviserons par 16 le poids d'oxygène que la molécule renferme : $\frac{32}{16} = 2$, l'acide propionique renferme donc 2 atomes d'oxygène.

Enfin l'atome d'hydrogène pèse 1, et comme il y a 6 d'hydrogène, nous en conclurons que l'acide propionique renferme 6 atomes de cet élément, puisque $\frac{6}{1} = 6$.

La formule de l'acide propionique sera donc $C^3H^6O^2$.

Quelquefois on est obligé d'indiquer qu'un certain nombre de molécules d'un même corps interviennent dans une réaction. On place alors, à gauche de la formule, un coefficient indiquant ce nombre. C'est ainsi que, pour exprimer 3 molécules d'acide propionique, on écrira $3C^3H^6O^2$.

Enfin, pour se rendre un compte exact des réactions, on est dans l'usage de les représenter par des équations; dans ces équations le premier membre contient les formules des divers corps qui entrent en réaction précédées du coefficient qui indique combien de molécules réagissent, et le second membre qui est séparé du premier par le signe =, contient les formules des produits qui se forment dans la réaction. Comme rien ne se perd dans les actions chimiques, il est clair que le second membre de l'équation doit rigoureusement contenir tous les atomes qui existaient dans le premier, différemment groupés.

Comme exemple d'équation chimique nous représenterons la réaction qui donne naissance au chlorure de potassium KCl au moyen de l'acide chlorhydrique HCl, et de la potasse KHΘ.

$$\underset{\text{POTASSE}}{KH\Theta} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE}}{HCl} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM}}{KCl} + \underset{\text{EAU}}{H^2\Theta}.$$

L'atome de potassium, les deux atomes d'hydrogène, l'atome d'oxygène et l'atome de chlore qui font partie du premier membre, se retrouvent dans le second où ils sont seulement groupés d'une manière différente.

RADICAUX, ATOMICITÉ DES RADICAUX

On désigne en chimie, sous le nom de radical, tout atome ou tout groupe d'atomes, susceptible soit de se transporter d'un composé dans l'autre par voie de double décomposition, soit d'exister à l'état de liberté et d'entrer directement en combinaison. Si le radical est constitué par un simple atome on le dit radical simple, s'il est constitué par des groupes atomiques on l'appelle radical composé. En somme, le mot radical simple est synonyme d'atome et le mot radical composé indique un groupe d'atomes jouant le même rôle qu'un atome simple. Les formules suivantes permettent de se faire une idée claire de ce qu'on entend par radicaux :

$$\underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}.$$

Les atomes H, Cl et K sont des radicaux simples parce qu'ils se sont transportés d'un *composé dans l'autre* par voie de double dé-

composition et qu'ils ne renferment chacun qu'un seul atome. Mais le résidu $H\Theta$ de la molécule de potasse s'étant également transporté de la même manière, doit être appelé radical composé bien qu'il ne soit point isolable. L'exemple suivant montre un radical composé isolable :

$$\underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{\text{G}^2H^4} + \underset{\text{CHLORE.}}{2Cl} = \underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLÈNE.}}{\text{G}^2H^4Cl^2}.$$

L'éthylène pouvant se combiner directement au chlore comme le feraient certains corps simples doit être considéré comme un radical composé.

La première propriété que l'on doit considérer dans un radical simple ou composé est sa capacité de saturation; nous la considérerons d'abord dans les radicaux simples, et pour ne point embrouiller les idées, nous nous servirons ici de préférence du mot atome.

Nous avons vu ailleurs que l'équivalent de l'oxygène, c'est-à-dire la quantité pondérale de ce corps qui se substitue à 1 d'hydrogène ou qui s'y combine est égale à 8, et que l'atome d'oxygène pèse 16, celui d'hydrogène pesant 1. C'est dire qu'un atome d'oxygène peut tenir la place de deux atomes d hydrogène, ou se combiner avec deux atomes d'hydrogène.

Nous avons vu, d'autre part, que l'équivalent du chlore est, comme son poids atomique, 35,5, ce qui montre que l'atome de chlore ne se combine ou ne se substitue qu'à un seul atome d'hydrogène.

Nous tirerons cette conséquence des faits qui précèdent : pour se saturer, un atome de chlore exige deux fois moins d'hydrogène qu'un atome d'oxygène n'en exige; et pour exprimer ce fait nous dirons que le chlore est monoatomique, et que l'oxygène est biatomique.

Des considérations semblables nous montrant qu'un atome de bore peut se combiner à trois atomes de chlore, c'est-à-dire à trois atomes d'un corps monoatomique; qu'un atome de carbone peut se combiner à 4 atomes d'hydrogène ou de chlore, et qu'un atome de phosphore peut se combiner à 5 atomes de chlore, nous en conclurons que le bore est triatomique, le carbone tétratomique et le phosphore pentatomique.

Nous exprimerons la capacité de saturation des radicaux dans la notation en surmontant les symboles qui les représentent d'un certain nombre d'apostrophes. Pourtant, afin de rendre la lecture plus facile au-delà de trois apostrophes, on préfère mettre les chif-

fres romains IV, V, VI, etc. Quand le radical est monoatomique on ne met aucun signe, ainsi :

$$Cl,\ \Theta'',\ Bo''',\ C^{IV}\ P^{V}$$

signifient chlore monoatomique, oxygène biatomique, bore triatomique, etc.

En somme, on appelle monoatomiques les atomes ou les radicaux qui se combinent à 1 d'hydrogène ou en tiennent la place;

Biatomiques, ceux qui se combinent à 2 atomes soit d'hydrogène, soit d'un autre corps monoatomique, ou qui en tiennent la place;

Triatomiques, ceux qui se combinent à 3 atomes d'hydrogène ou d'un autre corps monoatomique, ou qui en tiennent la place, et ainsi de suite.

On aura peut-être remarqué que nous disons toujours : radicaux susceptibles de se combiner à *n* atomes d'hydrogène ou d'en tenir la place.

C'est qu'en effet se combiner à un atome ou s'y substituer est chose absolument semblable. Tout corps stable peut être considéré comme un édifice moléculaire en équilibre. Or, dans une molécule, chaque atome représentant une force, il faut absolument, pour qu'il y ait équilibre, que la résultante des forces provenant de tous les autres atomes lui soit égale et contraire. Si nous considérons la molécule de l'alcool $C^2H^6\Theta$, nous ne pouvons en concevoir l'équilibre qu'à la condition que la force représentée par un des 9 atomes qui la constituent soit exactement équilibrée par la résultante des forces représentées par les autres 8 atomes. Ainsi C^2H^6 doit représenter la même force que Θ, $C^2H^5\Theta$ la même force que H, C la même force que $CH^6\Theta$, etc.

Ce point une fois établi, il est évident que substituer 1 atome de chlore, je suppose, à 1 atome d'hydrogène, c'est combiner cet atome de chlore avec le groupe atomique qui préalablement était uni à l'hydrogène, et était susceptible de l'équilibrer, qui a, par conséquent, la même valeur que 1 atome d'hydrogène isolé.

Pour trouver l'atomicité ou capacité de saturation des corps simples, on détermine le poids atomique de ces corps, on les combine ensuite avec la plus grande quantité possible soit d'hydrogène, soit d'un autre corps de même atomicité (chlore, brome, iode, etc.). On voit ainsi avec combien de *ces radicaux* monoatomiques est sus-

ceptible de se combiner au maximum l'atome du corps simple que l'on étudie. Ce nombre représente son atomicité.

Soit, par exemple, à trouver l'atomicité du carbone. Après en avoir déterminé le poids atomique, on reprend l'étude de ses diverses combinaisons hydrogénées et l'on trouve que celle dans laquelle un atome de carbone C est uni à la plus grande quantité d'hydrogène a pour formule CH^4. On en conclut que le carbone est tétratomique. L'atomicité d'un corps simple représente donc la quantité maxima d'un radical monoatomique qui peut se combiner avec ce corps. Il ne faudrait pas croire cependant qu'un corps polyatomique ne puisse faire d'autres combinaisons que celles qui correspondent à son atomicité maxima. Loin de là, il peut généralement faire toutes les combinaisons ou tout au moins un grand nombre des combinaisons moins saturées que la théorie laisse prévoir. Ainsi, en considérant une combinaison tétratomique d'un radical R, $R^{IV}H^4$, nous pouvons dire que les combinaisons $R^{IV}H^3$, $R^{IV}H^2$, $R^{IV}H$ sont généralement possibles. Le cas se réalise très-bien pour l'étain. Ce métalloïde est susceptible de se combiner à 4 fois le radical composé monoatomique C^2H^5, en donnant le corps $Sn^{IV}(C^2H^5)^4$; mais à côté de cette combinaison l'étain donne encore les composés $Sn^{IV}(C^2H^5)^3$, $Sn^{IV}(C^2H^5)^2$.

Plusieurs chimistes expriment le fait qui précède en disant qu'un même corps a plusieurs atomicités. Je préfère ne me servir du mot atomicité que pour indiquer la capacité de saturation maxima d'un corps, et considérer tous ceux de ses composés qui sont à un degré de combinaison inférieur comme des molécules non saturées, incomplètes.

Je tiens d'autant plus à cette manière de comprendre l'atomicité qu'on en déduit des notions exactes sur les radicaux composés, lesquels ne sont que les molécules incomplètes dont je viens de parler, molécules qui ont une tendance naturelle à se compléter.

Ainsi, le carbone C, étant saturé lorsqu'il est à l'état de gaz des marais CH^4, peut néanmoins n'être combiné qu'à 3, 2 ou 1 molécule d'hydrogène; mais alors les molécules qui en résultent sont incomplètes et tendent à se compléter en prenant autant d'hydrogène, ou d'un autre corps quelconque qu'il leur en manque pour passer à l'état complet CX^4, par suite, CH^3 ne pourra prendre qu'un *atome monoatomique*; ce sera donc un radical monoatomique. CH^2 *pourra prendre* 2 atomes monoatomiques ou 1 atome diatomique

pour se compléter; ce sera un radical biatomique. CH enfin pourra prendre 3 atomes monoatomiques ou 1 atome triatomique pour se compléter; ce sera un radical triatomique. En fait, les trois radicaux ci-dessus existent :

CH^3, dans le chlorure de méthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\ Cl\end{matrix}\right\}$

CH^2, dans l'iodure de méthylène CH^2I^2,

CH, dans le chloroforme $CHCl^3$.

Comme on le voit par ces exemples, c'est encore par leurs combinaisons avec les corps monoatomiques qu'on détermine l'atomicité des radicaux composés. On ne saurait déduire la capacité de saturation d'aucun radical de l'étude des combinaisons qu'il forme avec les radicaux polyatomiques. Ceux-ci, en effet, ont la propriété de s'accumuler indéfiniment dans les molécules. M. Kekulé en a donné une explication hypothétique, mais très-élégante et fort probable.

Soit, par exemple, un atome biatomique. M. Kekulé le représente par le symbole ⊏, qui indique 2 centres d'attraction distincts. Il est clair que si à chacun de ces centres d'attraction vient s'adapter un atome monoatomique, l'atome biatomique sera saturé et incapable de se combiner à quelque autre corps que ce soit; la molécule résultante aura la forme ⊏ =; mais si cet atome se combine par chacun de ses centres attractifs avec un des centres attractifs d'un autre atome biatomique comme lui, la molécule prend la forme ⊏⊏ (α, β) où l'on voit qu'il reste en α et β 2 centres attractifs non saturés. On pourrait avoir successivement la forme ⊏⊏⊏, et ainsi de suite jusqu'à ce que 2 atomes monoatomiques soient venus, suivant l'heureuse expression de M. Kekulé, fermer la molécule en lui donnant la forme ⊏ = ou ⊏⊏ = ou ⊏⊏⊏ =.

Les combinaisons *avec des radicaux* polyatomiques ne donnent *donc aucune indication sur l'atomicité*, et c'est toujours aux combi-

naisons avec les radicaux monoatomiques qu'il faut avoir recours pour déterminer cette dernière.

L'expérience a prouvé que les radicaux simples ou composés monoatomiques n'existent jamais à l'état de liberté sans se doubler, c'est-à-dire sans avoir une molécule formée de 2 fois leur atome ou de 2 fois le groupement atomique qui en tient la place.

Ainsi les radicaux H. Cl. Br., etc., à l'état de liberté, existent sous la forme

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}$$

et seulement sous cette forme. Il n'y a à cette règle aucune exception connue.

Les radicaux biatomiques peuvent exister à l'état de liberté avec une molécule formée de 2 atomes, comme aussi avec une molécule formée d'un seul atome.

C'est ainsi que les radicaux Θ S Se Te ont des molécules représentées par les symboles :

$$\left.\begin{matrix}\Theta''\\\Theta''\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}S''\\S''\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Se''\\Se''\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Te''\\Te''\end{matrix}\right\}$$

tandis que les symboles Hg'' Cd'' $C^2H^{4''}$ $C^3H^{6''}$ représentent à la fois l'atome et la molécule du mercure, du cadmium, de l'éthylène et du propylène. On ne connaît de radical simple triatomique que le bore, et de radicaux composés triatomiques que l'allyle $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\end{matrix}\right\}$, le bioxyde d'azote $Az\Theta$ et le cacodyle $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2AS'''\\(CH^3)^2AS'''\end{matrix}\right\}$. On ne peut rien savoir sur la constitution de la molécule du bore dont la densité de vapeur n'a pu être prise. Quant à l'allyle et au cacodyle leur molécule est double; mais, d'un autre côté, celle du bioxyde d'azote est simple.

Les radicaux tétratomiques connus dont on peut prendre la densité à l'état de gaz ont un atome qui se confond avec la molécule.

Parmi les radicaux pentatomiques connus, les uns ont une molécule formée de 2 atomes comme l'azote ; les autres une molécule *formée de* 4 atomes comme le phosphore et l'arsenic.

Enfin le seul radical hexatomique que l'on ait à l'état de liberté, la

benzine $(C^6H^6)^{iv}$ a une formule qui correspond à la fois à la molécule libre de ce corps et au radical tel qu'il entre dans les combinaisons.

De tous ces faits il ressort : 1° que seuls les radicaux monoatomiques sont dans l'impossibilité d'exister à l'état de liberté sans se doubler;

2° Que les radicaux d'atomicité supérieure à 1, sont les uns capables d'exister à l'état de liberté sans se doubler, tandis que les autres se doublent et même se quadruplent.

Si une hypothèse m'était permise, j'admettrais volontiers que tous ces derniers radicaux peuvent exister à l'état de molécule simple ou condensée, que seulement, pour les uns, l'état simple est le plus stable, tandis que pour les autres c'est l'état de condensation. Cette hypothèse ferait disparaître l'anomalie de radicaux d'une même atomicité se présentant à l'état libre avec des molécules différentes, comme cela a lieu pour l'oxygène et le mercure, l'azote et le phosphore.

TYPES MOLÉCULAIRES

Il y a une trentaine d'années, M. Dumas, généralisant les faits jusqu'alors connus relativement à l'action que le chlore et le brome exercent sur les substances organiques, appliquait pour la première fois l'idée de type à la chimie.

Un composé constituait à ses yeux un type moléculaire dans lequel un ou plusieurs atomes d'un corps pouvaient être remplacés par un ou plusieurs atomes d'un autre corps sans que le type fût altéré. Ainsi :

L'acide acétique.	$C^2H^4O^2$,
L'acide chloracétique.	$C^2H^3ClO^2$,
L'acide bichloracétique..	$C^2H^2Cl^2O^2$,
Et l'acide trichloracétique.	$C^2HCl^3O^2$.

appartenaient, selon M. Dumas, au même type, bien que, dans les trois derniers, l'hydrogène de l'acide acétique eût été partiellement remplacé par du chlore.

Laurent, poursuivant la même étude, émit plus tard une idée démontrée fausse depuis; il *admettait que les* corps dérivés par substitution *se rapprochent toujours de ceux* dont ils dérivent par les plus *grandes analogies de propriétés.*

Plus tard encore, M. Williamson fit remarquer que l'alcool $C^2H^6\Theta$, déjà regardé alors comme un hydrate du radical éthyle C^2H^5, peut être considéré comme dérivant d'une molécule d'eau par la substitution de l'éthyle à la moitié de l'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

EAU. ALCOOL.

C'était un pas nouveau que venait de faire l'idée de type. On n'exigeait plus, pour ranger deux corps dans un même type, qu'ils fussent semblables de propriétés, il suffisait qu'ils fussent susceptibles de subir des métamorphoses analogues.

Enfin Gerhard généralisa cette nouvelle manière de voir. Il rangea à côté les uns des autres des corps ayant des propriétés très-dissemblables. Ce qui constitua, dès lors, un type chimique, ce fut un système général de réactions, rien de plus.

L'acide acétique, l'eau et l'alcool furent, d'après cette idée, rangés dans un même type.

Ces trois corps, en effet, subissent un ensemble de transformations analogues.

Ainsi l'acide acétique peut être privé de son oxygène et donner naissance à l'aldéhyde ; l'eau peut également perdre son oxygène en donnant de l'hydrogène libre; l'alcool enfin peut être désoxydé et fournir de l'hydrure d'éthyle.

Ces trois réactions sont analogues, comme l'indiquent les équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad - \quad \Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$$

ACIDE ACÉTIQUE. OXYGÈNE. ALDÉHYDE.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad - \quad \Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

EAU OXYGÈNE. HYDROGÈNE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad - \quad \Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$$

ALCOOL. OXYGÈNE. HYDRURE D'ÉTHYLE.

De même : lorsqu'on traite les trois corps précédents par le *perchlorure de phosphore, ils échangent* leur oxygène contre une quan-

tité équivalente de chlore et se dédoublent en donnant un chlorure de chacun des deux radicaux qu'ils contiennent :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

ACIDE ACÉTIQUE. PERCHLORURE DE PHOSPHORE. OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. CHLORURE D'ACÉTYLE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

EAU. PERCHLORURE DE PHOSPHORE. OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

ALCOOL. PERCHLORURE DE PHOSPHORE. OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. CHLORURE D'ÉTHYLE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

En prenant le mot type dans cette acception on ne préjuge rien sur le groupement réel des atomes dans la molécule, on ne préjuge rien non plus sur les analogies de propriétés que peuvent présenter les corps. On cherche uniquement à exprimer les réactions d'une manière plus frappante et à rapprocher entre elles celles qui se ressemblent.

Si deux corps obéissent à deux systèmes différents de réaction, ils devront être considérés comme appartenant à deux types différents.

Si un corps obéissait à la fois aux deux systèmes de réactions qui caractérisent les deux types précédents, il appartiendrait à ces deux types à la fois. La forme que l'on donnerait à sa formule devrait être différente, selon qu'on voudrait le représenter subissant l'une ou l'autre de ces deux séries de réactions.

On connaît un corps qui porte le nom d'aldéhyde et qu'on formule généralement $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$ en le rapportant au même type que l'hydrogène. On indique ainsi que ce corps se comporte, dans un certain nombre de réactions, comme l'hydrogène, qu'il y a entre lui et un autre composé *nommé acide acétique le* même rapport qu'entre *l'hydrogène et l'eau.*

Mais vient-on à traiter l'aldéhyde par l'oxychlorure de carbone, la réaction suivante se produit :

$$C^2H^4O \quad + \quad COCl^2 \quad = \quad CO^2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Aldéhyde.	Oxychlorure de carbone.	Anhydride carbonique.	Acide chlorhydrique.	Chloracétène.

Cette réaction est analogue à celle qui a lieu lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de carbone sur l'eau.

$$H^2O \quad + \quad COCl^2 \quad = \quad CO^2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Eau.	Oxychlorure de carbone.	Anhydride carbonique.	Acide chlorhydrique.	Acide chlorhydrique.

Lorsqu'on voudra exprimer cette dernière réaction, l'aldéhyde devra donc recevoir la formule $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ qui la rapproche de l'eau.

Gerhardt, après avoir ainsi établi le sens définitif du mot type, reconnut que toutes les réactions peuvent être rapportées à quatre types principaux qui les contiennent toutes.

Ces quatre types sont :

1° Le type hydrogène $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$

En substituant des radicaux simples ou composés soit à un seul de ces deux atomes d'hydrogène, soit à tous les deux, on obtient les formules :

α. Des corps simples monoatomiques ;

β. Des radicaux composés isolables de même atomicité ;

γ. De certains corps formés par l'union de deux radicaux monoatomiques différents, simples ou composés ;

δ. Des radicaux simples ou composés, biatomiques, dont la molécule n'est formée que d'un seul atome ou d'un seul groupe en tenant lieu.

2° Le type acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}$

On considère comme appartenant à ce type tous les composés formés par la combinaison du chlore, du brome, de l'iode et du fluor,

avec un radical monoatomique quelconque. Il est logiquement inutile : on peut le faire rentrer dans le type hydrogène en remplaçant seulement dans ce dernier un atome d'hydrogène par un atome de chlore. On le conserve néanmoins parce qu'il est commode dans la pratique.

3° Le type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Dans ce type se rangent les composés que l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure peuvent former avec les divers radicaux monoatomiques, et une partie de ceux que ces mêmes corps forment avec les radicaux biatomiques.

Par exemple, en y remplaçant un H par K (symbole du potassium), on a le composé $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta$, et en y remplaçant 2H par 2K, on a le composé $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$

Enfin, en substituant dans ces deux formules les symboles du soufre S, du sélénium Se et du tellure Te à celui de l'oxygène, on obtient les formules

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}Se,\quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}Te;\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Se,\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Te,$$

de deux composés sulfurés, de deux composés séléniés et de deux composés telluriés du potassium.

4° Le type ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

A ce type appartiennent les corps qui dérivent de l'ammoniaque ou des composés dans lesquels l'azote de l'ammoniaque a été remplacé par du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine ou du bismuth.

A l'aide des quatre types précédents on ne pourrait cependant représenter les formules et les réactions que d'un très-petit nombre des corps qui contiennent des radicaux polyatomiques. Pour remédier à cet inconvénient Gerhardt créa les types condensés qui ne sont que les quatre types précédents doublés, triplés, etc.

On a alors pour ces quatre types :

1° Le type hydrogène simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}\quad \ldots\ldots \quad \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}$$

2° Le type acide chlorhydrique simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}\quad \ldots\ldots \quad \left.\begin{matrix}H^n\\Cl^n\end{matrix}\right\}$$

3° Le type eau simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta,\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 \ldots\ldots \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}\Theta^n$$

4° Le type ammoniaque simple ou condensé,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3 \ldots\ldots \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\\H^n\end{matrix}\right\}Az^n$$

Enfin on peut joindre à ces types les types condensés mixtes, formés par l'union d'une ou de plusieurs molécules d'eau avec une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, comme

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \;+\; \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \;=\; \left.\begin{matrix}H^2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Les découvertes de ces dernières années ont beaucoup augmenté l'importance de ces types condensés.

On leur a objecté, il est vrai, que des corps comme l'eau, l'hydrogène ou l'ammoniaque condensés, n'existant pas, ne pouvaient servir de type.

Cette objection n'est pas fondée, les condensations moléculaires dont il s'agit ne peuvent avoir lieu que sous l'influence de radicaux polyatomiques. On ne conçoit pas, l'oxygène étant saturé dans l'eau, pourquoi l'eau se doublerait. On conçoit fort bien, au contraire, que si deux atomes d'hydrogène pris dans deux molécules d'eau différentes sont remplacés par un radical biatomique indivisible, les deux molecules d'eau se trouvent rivées en une seule comme l'expriment les formules qui suivent :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

DEUX MOLÉCULES D'EAU

$$\left.\begin{matrix}H\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

MOLÉCULE DOUBLE PROVENANT DE DEUX MOLÉCULES D'EAU SOUDÉES PAR LE RADICAL BIATOMIQUE R''.

Quelquefois on substitue à l'hydrogène de l'un de ces types un radical composé contenant lui-même ce métalloïde. Pour distinguer l'hydrogène qui fait partie de ce radical de celui qui reste de la formule primitive, on est convenu de donner, dans tous les cas, à ce dernier le nom d'*hydrogène typique*.

Si, dans la formule qui représente une molécule d'eau $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$, on remplace un atome d'hydrogène par le radical éthyle C^2H^5, on obtient la formule de l'alcool

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

ALCOOL.

Cette formule renferme un atome d'hydrogène typique.

Dans le type eau on donne également le nom d'oxygène typique à l'oxygène qui provient du type pour le distinguer de celui qui fait partie des radicaux introduits par voie de substitution. Ainsi la molécule de l'acide acétique,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

ACIDE ACÉTIQUE.

contient un seul atome d'oxygène typique. Le second atome d'oxygène fait partie du radical acétyle, lequel tient la place d'un des deux atomes d'hydrogène de l'eau.

Dans le type ammoniaque, enfin, on pourrait encore désigner sous le nom d'azote typique celui qui provient du type et le distinguer ainsi de l'azote qui se trouve quelquefois dans les radicaux substitués à l'hydrogène.

SELS, ACIDES, BASES

On donne le nom de sels à tous les corps qui sont capables de subir un certain ordre de réactions que l'on appelle *réactions salines*.

Les réactions salines sont celles qui, dans le type acide chlorhydrique, donnent lieu soit à la substitution du chlore par un autre radical électro-négatif, soit à la substitution de l'hydrogène par un autre radical électro-positif.

Il résulte de cette définition que tous les composés binaires du chlore, du brome, de l'iode et du fluor, dans lesquels ces éléments sont électro-négatifs, sont des sels.

En outre on rencontre dans le type eau des métamorphoses analogues aux précédentes. Seulement le nombre de métamorphoses possibles étant ici bien plus considérable, toutes les réactions que l'on y observe sont loin d'être des réactions salines.

Si, dans le type eau, nous supposons un atome d'hydrogène remplacé par un radical R, le produit pourra éprouver des réactions de quatre ordres :

1° L'oxygène du type pourra être remplacé par du soufre, du sélénium et du tellure, les radicaux R et H ne subissant aucune substitution ;

2° Les substitutions porteront sur l'hydrogène typique et nullement sur l'oxygène et le radical R ;

3° Le radical R subira seul des substitutions ;

4° Tous les éléments qui constituent la molécule seront atteints en même temps et le type sera détruit ;

Ex. : Premier cas,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + S - \Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S$$

ALCOOL. SOUFRE. OXYGÈNE. MERCAPTAN.

Deuxième cas,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + K - H = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACIDE ACÉTIQUE. POTASSIUM. HYDROGÈNE. ACÉTATE DE POTASSE.

Troisième cas,

$$2\left(\left.\begin{matrix}Tha\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + Zn'' - 2Tha = \left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

HYDRATE DE THALLIUM. ZINC. THALLIUM. HYDRATE DE ZINC.

Quatrième cas,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + PCl^5 = PCl^3\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ACIDE ACÉTIQUE. PERCHLORURE DE PHOSPHORE. OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. ACIDE CHLORHYDRIQUE, CHLORURE D'ACÉTYLE.

On doit considérer seulement comme salines les réactions du deuxième ordre.

Ainsi nous appelons réactions salines dans le type eau les réac-

tions dans lesquelles l'hydrogène typique est remplacé par d'autres radicaux, l'oxygène et le radical déjà introduit en remplacement de l'autre atome d'hydrogène conservant entre eux un rapport invariable.

Il en résulte que, dans ces réactions, l'oxygène typique et le radical substitué à une partie de l'hydrogène forment un groupe qui se transporte de toutes pièces par voie de double décomposition. On peut, par conséquent, pour exprimer les substitutions de cet ordre, rapporter les corps qui les subissent, non plus au type eau, mais au type acide chlorhydrique, dans lequel le chlore serait remplacé par un groupe oxygéné. M. Cannizzaro donne à ce groupe oxygéné le nom de ***résidu halogénique*** des acides.

Ainsi, pour exprimer l'action que le potassium exerce sur l'acide acétique, on écrirait :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} \quad + \quad K \quad - \quad H \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\}$$

ACIDE ACÉTIQUE. POTASSIUM. HYDROGÈNE. ACÉTATE DE POTASSE.

De cette manière on fait mieux ressortir l'analogie qui existe entre les réactions salines qui se produisent dans le type eau, et celles qui se produisent dans le type acide chlorhydrique.

Ex.:

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

ACIDE CHLORHYDRIQUE. HYDRATE DE POTASSE. EAU. CHLORURE DE POTASSIUM.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\}$$

ACIDE ACÉTIQUE. HYDRATE DE POTASSE. EAU. ACÉTATE DE POTASSE.

On peut donc définir les sels des composés binômes formés d'un radical électro-positif et d'un radical électro-négatif (par électro-négatifs on entend des radicaux analogues à l'oxygène, au soufre, au chlore, etc.; et par électro-positifs des radicaux analogues au potassium, au sodium, etc.)

Cette définition néanmoins, et c'est là le point le plus important à observer, ne signifie pas qu'on suppose ces corps réellement formés de deux radicaux ayant une existence propre. Elle signifie que, dans les réactions dites salines, il se forme des produits nouveaux dans lesquels ces radicaux se transportent. Ainsi, dans l'exemple cité plus haut, on ne prétend pas que l'acide acétique soit

formé par la réunion de l'hydrogène et du groupe $C^2H^3O^2$. On entend dire seulement que, sous l'influence de l'hydrate de potasse, cet acide donne deux nouveaux produits, dans l'un desquels entre un des atomes d'hydrogène qu'il contenait, tandis que, dans l'autre, on retrouve intact le groupe $C^2H^3O^2$. En un mot cette définition du sel définit un ordre de réactions, rien de plus. Le mot sel ne désigne plus, comme autrefois, des corps ayant une certaine constitution particulière, il désigne des corps jouissant de certaines propriétés. Cela est si vrai, que des composés qui jouent le rôle de sels dans certaines réactions, jouent un rôle tout différent dans d'autres; par exemple, l'acide acétique donne lieu à une double décomposition saline lorsqu'on le traite par l'hydrate de potasse, et à une réaction tout à fait d'un autre ordre lorsqu'on le traite par le perchlorure de phosphore. Cet acide devra donc être considéré ou non comme un sel, selon qu'on voudra exprimer la première de ces réactions ou la seconde.

Il est inutile d'ajouter qu'en désignant le type acide chlorhydrique comme capable de représenter toutes les réactions salines, on entend parler aussi bien des types condensés

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} \qquad \begin{matrix} H^3 \\ Cl^3 \end{matrix} \quad \cdots \quad \left.\begin{matrix} H^n \\ Cl^n \end{matrix}\right\}$$

que du type simple $\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$. Le corps appelé sulfate de potasse $\left.\begin{matrix} SO^{4''} \\ K^2 \end{matrix}\right\}$ est un vrai sel et se rapporte au type double $\left.\begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$

Parmi les sels il en est dont l'hydrogène forme la totalité du radical électro-positif; on leur donne le nom d'*acides*.

Il en est d'autres dont le radical électro-négatif est constitué par le groupe oxygéné HO (résidu de l'eau); on les désigne sous le nom de *bases*.

Les acides et les bases jouissent de certaines propriétés importantes:

1° Ils font entre eux la double décomposition, le radical électro-positif de la base prend la place de l'hydrogène de l'acide, et ce dernier s'unit au groupe HO de la base pour former de l'eau.

$$\underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} K \\ HO \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\}}$$

2° Les acides solubles ont une saveur aigre et jouissent de la propriété de rougir la teinture bleue de tournesol. Les bases, au contraire, ramènent au bleu le tournesol rougi par un acide. L'action des acides et des bases sur le tournesol s'explique comme il suit :

Le tournesol contient un sel bleu organique connu sous le nom de lithmate de chaux. Lorsque, dans ce corps, on substitue un élément électro-positif au calcium, la couleur bleue du composé persiste, à moins toutefois que l'élément substitué ne soit l'hydrogène. Dans ce dernier cas, le sel coloré, qui prend alors le nom d'acide lithmique, devient rouge.

Or le groupe négatif qui, dans le lithmate de chaux, est combiné au calcium, est très-peu énergique; il est, par suite, très-apte à être déplacé par le radical électro-négatif contenu dans les autres acides, même les plus faibles. Dès lors le tournesol vire au rouge sous l'influence de ces derniers corps.

Au contraire, si l'on fait agir une base sur le tournesol rougi, c'est-à-dire sur l'acide lithmique, il se forme un lithmate métallique qui est bleu et le tournesol reprend sa couleur première.

Lorsqu'un acide appartient à un type condensé et contient plusieurs atomes d'hydrogène typique, on le dit polyatomique. Le degré de son atomicité est déterminé par le nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'il renferme.

L'acide acétique $\left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ est monoatomique, l'acide sulfurique $\left.\begin{matrix} SO^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}$ biatomique, l'acide phosphorique $\left.\begin{matrix} PO^{4'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\}$ triatomique, etc.

Une base est dite polyatomique lorsqu'elle renferme plusieurs fois le groupe HO. Le nombre des molécules de ce groupe qui se trouvent dans la base en détermine le degré d'atomicité. L'hydrate de potassium $\left.\begin{matrix} K \\ HO \end{matrix}\right\}$ est monoatomique, l'hydrate de baryum $\left.\begin{matrix} Ba'' \\ (HO)^2 \end{matrix}\right\}$ biatomique, etc.

Ces dénominations sont évidemment mauvaises. Nous avons vu, en effet, que les mots mono, bi, tri...atomique ont une tout autre signification. Il vaudrait mieux, comme l'a conseillé M. Rogoïsky, appeler les acides et les bases mono, bi, tri...hydriques pour exprimer combien d'atomes d'hydrogène typique, ou combien de molécules du groupe HO ces corps contiennent. Cependant les mots mono,

bi, tri...atomique ayant prévalu, nous devons nous conformer à l'usage, en avertissant toutefois qu'il est fort important de ne pas confondre les deux acceptions attribuées au mot *atomicité*. Cette confusion est d'ailleurs facile à éviter, puisque l'une des acceptions de ce mot s'applique uniquement aux radicaux, tandis que l'autre s'applique aux molécules qui renferment de l'hydrogène typique.

Dans un acide polyatomique on peut remplacer l'hydrogène typique en totalité ou en partie par un radical positif. Quand l'hydrogène est remplacé en totalité, les sels sont dit *neutres*, parce qu'ils ne possèdent plus aucune des propriétés de l'acide.

Lorsque l'hydrogène n'est remplacé que partiellement, les sels qui se forment conservent encore des propriétés acides, et on les nomme par cette raison *sels acides*.

Ainsi, dans l'acide sulfurique $\left.\begin{matrix}SO^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}$ on peut substituer un atome d'un métal à un atome d'hydrogène ou deux atomes d'un métal aux deux atomes d'hydrogène.

Le sel que l'on obtient dans le premier cas $\left.\begin{matrix}SO^{4''}\\K\\H\end{matrix}\right\}$ est un sel acide, et celui qu'on obtient dans le second cas $\left.\begin{matrix}SO^{4''}\\K^2\end{matrix}\right\}$ est un sel neutre.

Quel que soit le nombre d'atomes d'hydrogène typique que contient un acide, cet acide ne peut jamais donner, avec un même métal, qu'un seul sel neutre, tandis que le nombre de sels acides qu'il peut former est égal au nombre qui exprime son atomicité moins un.

Les bases peuvent aussi, dans les doubles décompositions, subir le remplacement de la totalité ou d'une partie des groupes OH qu'elles renferment par les résidus halogéniques des acides. Les sels qui en résultent sont *neutres* lorsque la totalité des groupes OH a été remplacée ; lorsqu'au contraire la substitution n'a porté que sur une partie de ce radical, les sels formés conservent des propriétés basiques et sont, par cette raison, appelés *sels basiques*.

Ainsi, dans l'hydrate de baryum $\left.\begin{matrix}(OH)^2\\Ba''\end{matrix}\right\}$ on peut remplacer les

deux groupes ΘH par le résidu halogénique de l'acide acétique $C^2H^3\Theta^2$; le composé $\left.\begin{matrix}(C^2H^3\Theta^2)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}$ qui résulte de cette réaction est un sel neutre. Mais on peut aussi ne substituer le résidu $C^2H^3\Theta^2$ qu'à un seul des groupes ΘH, et l'on a alors le sel basique $\left.\begin{matrix}\Theta H\\ C^2H^3\Theta\\ Ba''\end{matrix}\right\}$

Lorsque les divers atomes d'hydrogène typique des acides polyatomiques ou les divers groupes $H\Theta$ des bases polyatomiques sont remplacés par des métaux différents ou par des radicaux acides différents, les sels qui proviennent de ces substitutions portent le nom de sels doubles.

Le sulfate de potasse et de soude $S\Theta^{4''}\left\{\begin{matrix}K\\ Na\end{matrix}\right.$ est un sel double, il en serait de même du corps qui aurait pour formule

$$Pb''\left\{\begin{matrix}Az\Theta^3\\ C^2H^3\Theta^2\end{matrix}\right.$$

ACÉTOAZOTATE DE PLOMB (HYPOTHÉTIQUE).

Certains sels acides ou basiques, soumis à l'influence de la chaleur, perdent de l'eau et donnent naissance à de nouveaux sels que l'on nommait jadis *sels acides*, *anhydres* ou *anhydro-sels*. Ainsi le sulfate acide de soude $\left.\begin{matrix}S\Theta^{4''}\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}$ lorsqu'on le chauffe, perd de l'eau, et donne le sel $\left.\begin{matrix}S^2\Theta^{7''}\\ Na^2\end{matrix}\right\}$

Ces composés, comme cela ressort nettement des découvertes faites en chimie organique par M. Wurtz et par M. Lourenço, sont en réalité des sels neutres dérivés de bases ou d'acides particuliers différents de ceux qui avaient donné naissance aux sels primitifs. Le composé $\left.\begin{matrix}S^2\Theta^{7''}\\ Na^2\end{matrix}\right\}$, par exemple, dérive de l'acide $\left.\begin{matrix}S^2\Theta^{7''}\\ H^2\end{matrix}\right\}$

Certains acides ont cette propriété remarquable que tous leurs atomes d'hydrogène typique ne peuvent pas être remplacés par des métaux positifs. On dit alors que leur *basicité* est moindre que leur atomicité, et le nombre qui exprime leur *basicité* est celui de leur hydrogène remplaçable.

L'acide lactique $\left.\begin{matrix}\text{G}^3\text{H}^4\text{O}^{3''}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}$ renferme deux atomes d'hydrogène typique, il est donc biatomique. Mais un seul de ces hydrogènes est remplaçable par un métal positif. Cet acide est donc *monobasique*.

Lorsqu'au contraire la totalité de l'hydrogène typique d'un acide est remplaçable par des métaux positifs, on dit que sa basicité égale son atomicité.

L'analogie fait prévoir des bases polyatomiques dont tous les groupes HO ne seraient pas remplaçables par des radicaux acides. On dirait alors que leur acidité est moindre que leur atomicité. Une base $\left.\begin{matrix}\text{R}'''\\ (\text{HO})^3\end{matrix}\right\}$, dans laquelle 2(HO) seulement pourraient être remplacés par des radicaux négatifs, serait *triatomique* et *biacide*.

Lorsque les sels réagissent les uns sur les autres, ils donnent lieu à de doubles décompositions que l'on peut généralement prévoir en s'appuyant sur deux lois que nous allons exposer et dont la découverte est due à Berthollet.

Lois de Berthollet. Lorsqu'on fait réagir deux sels par l'intermède d'un dissolvant, si, par une double décomposition, il peut se produire un sel nouveau moins soluble que ceux qu'on a mélangés, ce sel se forme.

Lorsqu'on chauffe ensemble deux sels par voie sèche, si, par une double décomposition, il peut se produire un sel nouveau plus volatil que les sels précédemment mélangés, ce sel se forme.

Exemple : Mêle-t-on une solution de chlorure de baryum $\left.\begin{matrix}\text{Ba}''\\ \text{Cl}^2\end{matrix}\right\}$ avec une solution de sulfate de zinc $\left.\begin{matrix}\text{SO}^{4''}\\ \text{Zn}''\end{matrix}\right\}$, comme une double décomposition entre ces corps peut produire du sulfate de baryte et du chlorure de zinc selon l'équation :

$$\underset{\text{CHLORURE DE BARYUM.}}{\left.\begin{matrix}\text{Ba}''\\ \text{Cl}^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{SULFATE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix}\text{SO}^{4''}\\ \text{Zn}''\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORURE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix}\text{Zn}''\\ \text{Cl}^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{SULFATE DE BARYTE.}}{\left.\begin{matrix}\text{SO}^{4''}\\ \text{Ba}''\end{matrix}\right\}}.$$

et comme, de plus, le sulfate de baryte est insoluble, la double décomposition a lieu.

De même si l'on chauffait du sulfate d'ammoniaque avec du chlorure de baryum, il se produirait du sulfate de baryte et du chlorure

d'ammonium, à cause de la volatilité de ce dernier sel et selon l'équation :

$$\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ (AzH^4)^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Ba'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Ba'' \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$$

SULFATE D'AMMONIAQUE. CHLORURE DE BARYUM. SULFATE DE BARYTE. CHLORURE D'AMMONIUM.

Voici comment s'expliquent ces lois.

Toutes les fois que deux sels sont mis en présence et quelle que soit leur solubilité ou leur volatilité, une double décomposition a lieu et il se fait un partage entre les radicaux négatifs et les radicaux positifs. Ainsi fait-on réagir du sulfate de soude $\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Na^2 \end{matrix}\right\}$ sur du chlorure de potassium $\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$, il se produit un mélange de ces deux sels avec du sulfate de potasse $\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ K^2 \end{matrix}\right\}$ et du chlorure de sodium $\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$

$$2\left(\left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Na^2 \end{matrix}\right\}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ K^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} SO^{4\prime\prime} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \quad 2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$$

SULFATE DE SOUDE. CHLORURE DE POTASSIUM. SULFATE DE POTASSE. SULFATE DE SOUDE. CHLORURE DE POTASSIUM. CHLORURE DE SODIUM.

Si alors tous les sels sont solubles, les uns et les autres restent en dissolution, et à moins que les produits nouveaux n'aient des couleurs différentes des produits primitifs, l'opérateur ne s'aperçoit de rien. Il en est de même si l'on opère par voie sèche et que tous les sels soient fixes. Mais si l'un des sels est insoluble ou volatil, il se dépose ou s'évapore, et l'équilibre se trouve rompu, puisqu'un des termes qui devait servir à le constituer fait défaut. Un second partage s'opère entre les éléments qui restent, la nouvelle quantité du sel insoluble ou volatil s'élimine à son tour. Un troisième partage succède au second et les phénomènes se continuent ainsi jusqu'à ce que la totalité des radicaux qui, par leur union, pouvaient former un sel insoluble ou volatil, soient éliminés.

Selon M. Malaguti, lorsqu'il se fait ainsi un partage entre des sels divers, il ne se forme point des quantités équivalentes de chacun d'eux. Les quantités des sels qui se forment paraissent être directement proportionnelles à l'énergie avec laquelle leurs éléments sont capables d'entrer en combinaison.

Si l'on a, par *exemple, deux sels, dont* l'un soit formé par l'union

du radical électro-positif A avec le radical électro-négatif B, et l'autre par la combinaison du radical électro-négatif B avec un autre radical électro-positif A', l'énergie avec laquelle le radical A est susceptible de s'unir au radical B étant à celle du radical A' comme 3:2, les quantités de A+B et de A'+B qui prendront naissance seront également entre elles comme 3:2.

Supposons maintenant que l'on mêle 100 molécules d'acétate de baryte $\left.\begin{matrix}Ba''\\(C^2H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}$ et 100 molécules d'azotate neutre de plomb $Pb''(AzO^3)^2$. On verra par l'expérience qu'une double décomposition s'effectue entre 77 molécules de chacun de ces sels. Ce nombre 77, qui exprime la quantité moléculaire des deux sels qui se décomposent réciproquement, se nomme coefficient de décomposition du couple salin.

Si l'on renverse l'opération précédente, c'est-à-dire si l'on mêle 100 molécules d'azotate de baryte $\left.\begin{matrix}Ba''\\(AzO^3)^2\end{matrix}\right\}$ et 100 molécules d'acétate de plomb $\left.\begin{matrix}Pb''\\(C^2H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}$, 22 molécules de chaque espèce subiront seulement la double décomposition. Ce chiffre 22 sera le coefficient de décomposition du nouveau couple salin. Comme ajoute au précédent, il donne sensiblement 100. On en conclut que, quel que soit le couple mis en réaction, le mélange contient des proportions invariables des sels qui proviennent de l'échange réciproque des radicaux. On exprime ce fait comme il suit :

Les coefficients représentant les quantités de sels décomposés dans deux couples salins contenant les mêmes radicaux groupés en ordre inverse, sont complémentaires.

Action de l'électricité sur les sels. Lorsqu'un courant électrique est assez puissant pour décomposer un sel, l'élément électro-positif se rend au pôle négatif et le groupe négatif se rend au pôle positif.

Soumet-on à l'action d'un courant le sulfate de cuivre $SO^{4''}Cu''$, le cuivre métallique se dépose au pôle négatif, tandis qu'il arrive au pôle positif de l'oxygène qui se dégage, et de l'anhydride sulfurique SO^3, lequel, en se combinant à l'eau, fournit l'acide sulfurique $SO^{4''}H^2$.

Dans le cas des sels de potassium ou de sodium, le fait est plus difficile à constater, le métal mis en liberté décomposant

l'eau en donnant de l'hydrate de potasse KHO et de l'hydrogène libre. Ainsi, lorsqu'on décompose le sulfate de potasse $\left.\begin{matrix} SO^{4''} \\ K^2 \end{matrix}\right\}$, on trouve au pôle positif de l'oxygène et de l'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, mais au pôle négatif on recueille, au lieu du métal, de l'hydrate de potasse et de l'hydrogène.

Les anciens chimistes attribuaient l'oxygène et l'hydrogène dégagés dans cette réaction à la décomposition de l'eau. Quant au sel, ils le supposaient décomposé par la pile en anhydride sulfurique SO^3 et oxyde de potassium K^2O, corps qui, en s'unissant à l'eau, auraient ensuite fourni l'acide sulfurique hydraté et l'hydrate de potasse.

L'expérience suivante a condamné cette interprétation et démontré que les faits se passent comme nous l'avons indiqué d'abord.

On place une dissolution concentrée de sulfate de potasse $\left.\begin{matrix} SO^{4''} \\ K^2 \end{matrix}\right\}$ sur le mercure, et l'on fait traverser le liquide par un fort courant, en ayant soin que le fil négatif plonge dans le mercure. Le potassium devenu libre se combine alors à ce dernier métal, et l'amalgame formé étant plus difficilement attaquable par l'eau que le potassium pur, on peut, après quelque temps, recueillir une certaine quantité de ce corps en évaporant le mercure.

Le phénomène est donc le même que celui qui se produit avec le sulfate de cuivre, et la différence apparente du résultat tient uniquement à l'action secondaire que le métal alcalin exerce sur l'eau.

NOMENCLATURE

La nomenclature chimique a été créée à la fin du siècle dernier. Le premier plan en fut proposé par Guyton de Morveau, et la nomenclature définitive fut arrêtée par une commission dont Lavoisier faisait partie.

La nomenclature ayant pris naissance à une époque où la chimie organique était presque entièrement à faire, ne s'applique qu'aux composés minéraux; ou plutôt, si elle s'applique aux combinaisons que forment les radicaux organiques, le nom de ces radicaux reste entièrement arbitraire.

La nomenclature n'exprime même pas en chimie minérale tout ce que l'on serait en droit d'attendre d'elle. Un grand nombre de faits découverts depuis sa création sont venus la rendre incomplète.

Nous l'exposerons ici telle qu'elle est en mettant, autant que possible, notre exposition en harmonie avec les théories que la majorité des chimistes professent aujourd'hui sur la constitution des corps.

Noms des corps simples. Le nom des corps simples est absolument arbitraire. On choisit généralement, pour désigner ces corps, des mots qui rappellent quelques-unes de leurs propriétés. Brome vient du grec βρῶμος, mauvaise odeur; iode de ἰοειδής, violet, à cause de la belle couleur violette de la vapeur de ce métalloïde.

A l'aide des noms des corps simples on forme ensuite ceux des divers composés.

Noms des composés binaires. 1° *Règle générale.* On termine par la désinence *ure* le nom du corps électro-négatif de la combinaison et on le fait suivre du nom du corps électro-positif. Ainsi un composé de chlore et de fer se nomme *chlorure de fer*, un composé de soufre et de cuivre, *sulfure de cuivre*, etc.

A cette première règle, qui permet de connaître la composition qualitative d'un corps à la seule inspection de son nom, s'en joint une autre qui a pour but d'en faire connaître aussi la composition quantitative.

Si l'élément électro-négatif est monoatomique, on fait précéder le nom générique du composé des syllabes *mono*, *bi*, *tri*, *tetra*, *sesqui*, etc.; *mono*, si, pour un atome électro-positif, le composé contient un seul atome électro-négatif; *bi*, s'il en contient deux; *tri*, s'il en contient trois; *tetra*, s'il en contient quatre; *sesqui*, s'il en contient trois pour deux du corps électro-positif(*).

Ainsi le composé KCl se nomme monochlorure ou simplement chlorure de potassium; le composé $Hg''Cl^2$, bichlorure de mercure; le composé $Au''Cl^3$, trichlorure d'or; le composé GCl^4, tétrachlorure de carbone, etc.

Si le corps électro-négatif est biatomique, on met encore avant le nom générique du composé les syllabes *mono*, *bi*, *tri*, *tétra*, *ses-*

(*) Depuis l'adoption des nouveaux poids atomiques, il n'existe plus aucune formule de ce dernier genre, les corps que l'on croyait répondre à de telles formules ayant été reconnus posséder une autre constitution

qui, etc. La syllabe *mono* s'emploie alors quand le composé contient un seul atome du corps électro-négatif, soit pour un du corps électro-positif, si celui-ci a une atomicité paire, soit pour deux, s'il a une atomicité impaire; la syllabe *bi* quand le composé renferme deux atomes du corps électro-négatif pour un du corps électro-positif, si celui-ci a une atomicité paire, ou pour deux s'il a une atomicité impaire, etc.

La syllabe *sesqui* s'applique à des corps dans lesquels, pour deux atomes positifs d'une atomicité paire, ou pour un nombre double d'atomes positifs d'une atomicité impaire, il y a trois atomes négatifs.

Enfin, si pour un seul atome négatif il y a plus d'un ou de deux atomes, positifs suivant l'atomicité, on doit faire précéder le nom du composé de la désinence *sous*.

Ex.: K^2S se nomme monosulfure de potassium;
Na^2S^2 — bisulfure de sodium;
Na^2S^3 — trisulfure de sodium;
De même, $Ba''S$ est du monosulfure de baryum;
$Ca''S^2$ — du bisulfure de calcium;
Fe^2S^3 — du sesquisulfure de fer;
Hg^2S — du sous-sulfure de mercure.

Quelle que soit l'atomicité des éléments qui entrent dans un composé binaire, on en fait précéder le nom générique de la syllabe *per* ou *hyper*, pour indiquer qu'il est, de toutes les combinaisons que peuvent former ses deux composants, celle qui contient la plus forte proportion de l'élément négatif. Ainsi le composé Fe^2Cl^6 se nomme perchlorure de fer; le composé K^2S^3, persulfure de potassium.

Lorsque le corps électro-négatif a une atomicité supérieure à deux, on n'en indique plus les quantités.

2° *Première exception*. Elle porte sur les composés hydrogénés. Trois cas peuvent se présenter: tantôt ces composés sont fortement acides, tantôt ils sont neutres, tantôt ils sont d'une acidité faible.

Lorsqu'ils sont fortement acides, on les appelle acides et l'on fait suivre ce mot du nom du corps électro-négatif de la combinaison terminée par la désinence hydrique.

Le composé HCl est de l'acide chlorhydrique;

Le composé HBr... de l'acide bromhydrique...

Lorsqu'ils sont neutres, on déduit ordinairement leur nom de la règle générale; pourtant, on peut encore les dénommer en ajoutant au mot hydrogène le nom du corps négatif terminé en é, et devenu adjectif; on peut, par exemple, nommer à volonté le corps CH^4, carbure d'hydrogène ou hydrogène carboné.

Lorsqu'ils sont faiblement acides, on peut leur appliquer soit un nom obtenu à l'aide de cette dernière règle, soit un nom obtenu à l'aide de la règle destinée à ceux qui sont très-acides; H^2S se nomme acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré.

3° *Deuxième exception*. La deuxième exception s'applique aux combinaisons des métaux entre eux. Ces combinaisons se nomment alliages. On dit : alliage de fer et de cuivre, alliage de zinc et de plomb. Les alliages dans lesquels entre du mercure se nomment amalgames. Un alliage de mercure et d'argent s'appelle amalgame d'argent.

4° *Troisième exception*. La troisième exception, de beaucoup la plus importante, s'applique aux composés oxygénés.

Lorsqu'un composé oxygéné est susceptible, en réagissant sur les éléments de l'eau, de donner un acide, on le nomme anhydride, et l'on fait suivre ce mot du nom de l'acide auquel il peut donner naissance, nom dont nous verrons plus loin le mode de formation. Ainsi le composé de phosphore et d'oxygène P^2O^5 se nomme anhydride phosphorique, parce que, en réagissant sur l'eau, il produit de l'acide phosphorique.

Lorsque le composé oxygéné ne réagit pas sur l'eau, mais réagit sur les bases pour former des sels, on forme encore son nom comme dans le cas précédent. A cet effet, on fait suivre le mot anhydride du nom de l'acide hypothétique qu'on obtiendrait en remplaçant par de l'hydrogène les métaux des sels auxquels ce composé binaire donne naissance.

Le carbone et l'oxygène par exemple, forment un composé CO^2, lequel, en réagissant sur les bases, donne des sels dont la formule est $CO^3M'^2$, M' étant un métal monoatomique.

L'acide que l'on obtiendrait en substituant H^2 à M'^2 dans cette formule serait CO^3,H^2. S'il pouvait exister, son nom, déduit des règles qui seront exposées plus loin, serait *acide carbonique*. Le composé CO^2 prendra donc le nom d'anhydride carbonique.

Souvent, au lieu de désigner les corps qui précèdent comme

nous venons de le dire, on les nomme *acides anhydres*. Au lieu d'*anhydride phosphorique* et d'*anhydride carbonique*, on peut dire *acide phosphorique anhydre*, *acide carbonique anhydre*. Les premiers de ces noms doivent cependant être préférés, parce qu'ils sont mieux en harmonie avec les idées modernes. Les composés binaires, en effet, ne peuvent être des acides à moins qu'ils ne contiennent de l'hydrogène.

Lorsque les composés binaires oxygénés ne peuvent ni réagir sur l'eau pour former des acides, ni réagir sur les bases pour former des sels, on les appelle oxydes et l'on met à la suite de ce mot la particule de, suivie elle-même du nom du corps simple combiné à l'oxygène. Le composé d'oxygène et de potassium $K^2\Theta$ se nomme oxyde de potassium.

Comme un même corps simple peut former plusieurs composés binaires avec l'oxygène, on est convenu, pour les distinguer entre eux, de faire précéder le mot oxyde des désinences *mono, bi, tri, sesqui, sous*. Ces désinences marquent entre l'oxygène et le corps auquel il est uni le même rapport qu'entre les corps électro-négatifs biatomiques et les corps électro-positifs en général, rapport que nous avons indiqué plus haut.

Ainsi les composés $K'^2\Theta$, $Cu''\Theta$, $Hg''\Theta$ se nommeront protoxydes de potassium, de cuivre, de mercure.

Les composés $Mn''\Theta^2$, $Ba''\Theta^2$ se nommeront bioxydes de manganèse, de baryum.

Le composé $\left.\begin{matrix} Au''' \\ Au''' \end{matrix}\right\} \Theta^3$ sera du trioxyde d'or;

Le composé $Fe^{2vi}\Theta^3$ sera du sesquioxyde de fer;

Le composé $Hg^{2}{''}\Theta$ sera du sous-oxyde de mercure.

Quelquefois, pour désigner l'oxyde le plus oxygéné que puisse produire un corps sans donner un anhydride acide, on se sert du mot *peroxyde*. Dans le second des exemples précédents, on pourra dire à volonté bioxyde ou peroxyde de manganèse, bioxyde ou peroxyde de baryum. L'expérience montre, en effet, que $Ba\Theta^2$ est la limite d'oxygénation du baryum, et que $Mn\Theta^2$ est le composé de manganèse qui contient le plus d'oxygène sans être un anhydride acide.

5° *Quatrième exception*. Parmi les corps dont la nomenclature obéit aux règles ordinaires, se trouvent les composés binaires for-

més par le soufre, le sélénium et le tellure. Quelques-uns de ces derniers présentent vis-à-vis de certains acides sulfurés, séléniés ou telluriés, les mêmes rapports que les anhydrides oxygénés vis-à-vis des acides qui en dérivent. On devrait alors nommer à volonté ces corps d'après les règles générales, ou bien en faisant suivre le mot anhydrosulfide du nom des acides auxquels ils correspondent. Le corps CS^2 différant de l'acide sulfocarbonique CS^3H^2 par H^2S, comme l'anhydride carbonique CO^2 diffère de l'acide carbonique hypothétique CO^3H^2 par H^2O, pourrait être nommé bisulfure de carbone ou anhydrosulfide sulfocarbonique.

Composés ternaires. Tous les composés ternaires dont la nomenclature obéit à des lois sont des sels qui, tantôt sont oxygénés et tantôt ne le sont pas. Les règles sont différentes dans ces deux cas.

1° Les sels sont oxygénés. On leur donne un nom générique commun à tous ceux qui contiennent le même groupe électro-négatif, et un nom spécifique pour distinguer entre elles les diverses espèces d'un même genre.

Formation du nom de genre. On remplace la dernière syllabe du nom du corps simple qui, dans le groupe électro-négatif, est uni à l'oxygène par la terminaison *ate* ou *ite*.

Lorsque deux genres de sels ne diffèrent entre eux que par la quantité d'oxygène, on réserve la désinence *ate* au genre le plus oxygéné, et la désinence *ite* au genre le moins oxygéné.

Souvent les genres de sels qui ne diffèrent que par la quantité d'oxygène dépassent le nombre de deux. On forme alors le nom générique de ceux dont le groupe électro-négatif contient plus d'oxygène que celui des genres en *ite*, et moins que celui des genres en *ate* en mettant la désinence *hypo* avant le nom en *ate*.

On met de même la désinence *hypo* avant le nom en *ite* pour indiquer un genre de sels moins oxygéné que celui auquel répond ce nom.

Enfin, pour indiquer un genre de sels plus oxygéné que celui qui reçoit le nom en *ate*, on fait précéder ce dernier de la désinence *per* ou *hyper*.

Ainsi, il existe toute une classe de sels dont le groupe électro-négatif est constitué par du chlore et de l'oxygène. Dans cette classe se trouvent cinq genres, ce sont :

Le genre hypochlorite. . . . . $ClO—R'$,

Le genre chlorite.	$ClO^2—R'$,
Le genre hypochlorate (ce genre ne peut pas exister; nous le supposons pour l'intelligence des règles de la nomenclature).	$Cl^2O^3—R'$
Le genre chlorate..	$ClO^3—R'$,
Le genre perchlorate. . . . . :	$ClO^4—R'$.

Comme on le voit le genre hypochlorite est le moins oxygéné de tous et la quantité d'oxygène augmente successivement dans les genres suivants auxquels correspondent les noms *chlorite*, *hypochlorate*, *chlorate* et *perchlorate*.

Formation du nom spécifique. Le nom spécifique n'est autre que celui du corps simple ou du radical électro-positif. Ainsi, en reprenant un des exemples précédents :

Si, dans le genre chlorate, on met au lieu de R′ un radical déterminé comme le potassium, le sodium, l'argent, on aura :

Le chlorate de potassium.	$ClO^3.\ K$,
Le chlorate de sodium.	$ClO^3.\ Na$,
Le chlorate d'argent.	$ClO^3.\ Ag$.

Il peut arriver qu'un même radical électro-positif fasse deux espèces différentes de sels avec un seul et même groupe négatif. Dans ce cas, pour distinguer entre elles les deux espèces, on ajoute au nom spécifique les mots: au *maximum*, ou, au *minimum*. Les sels au maximum sont ceux dans lesquels le groupe négatif entre pour la plus forte proportion, et les sels au minimum ceux dans lesquels il entre pour la plus faible proportion.

Par exemple, on connaît deux sulfates de fer :

Le sulfate au maximum. , ...	$Fe^2(SO^4)^3$,
Et le sulfate au minimum.	$FeSO^4$.

2° Les sels ne sont pas oxygénés. Si les sels contiennent, dans le groupe négatif du soufre, du sélénium et du tellure, leur nom se fait comme s'ils étaient oxygénés, seulement on fait précéder le nom générique des désinences, *sulfo*, *sélénio* ou *tellurio* pour indiquer quel est le corps qui remplace l'oxygène. Le genre salin CO^3R^2 se nommant carbonate, le genre CS^3R^2 se nommera sulfocarbonate.

Si les sels ne contiennent ni oxygène ni soufre, ni sélénium ni tellure, deux cas peuvent se présenter : dans le premier, il y a deux éléments positifs *pour un seul négatif;* dans le second, c'est l'inverse.

Lorsque l'élément négatif est unique, on termine son nom en *ure* et on le fait suivre du mot *double*, à la suite duquel on place les noms des deux corps positifs. Ainsi le corps $\left.\begin{matrix} Ag.Na \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$ se nomme *chlorure double d'argent et de sodium*.

Si, au contraire, le corps contient un seul élément positif pour deux négatifs, on termine le nom de l'un de ces derniers en *o*, on y joint le nom de l'autre terminé en *ure*, et l'on achève par le nom de l'élément positif; le corps $\left.\begin{matrix} Hg'' \\ ICl \end{matrix}\right\}$ se nomme chloro-iodure de mercure.

Lorsque les sels sont sulfurés, séléniés ou telluriés, on peut encore adopter des noms tirés des règles précédentes. Le sel CS^3K^2, par exemple, pourra être appelé sulfure double de potassium et de carbone, tout aussi bien que sulfocarbonate de potassium. La dernière de ces dénominations est cependant préférable et finira par être seule usitée.

3° Acides bases. Les sels qui ne contiennent que de l'hydrogène pour élément-électro-négatif sont appelés *acides*. On les dénomme en faisant suivre ce dernier mot du nom générique des sels qui leur correspondent, après avoir changé la terminaison *ate* en *ique* et la terminaison *ite* en *eux*.

L'acide qui correspond aux chlorates est l'acide chlorique;

L'acide qui correspond aux chlorites est l'acide chloreux;

L'acide qui correspond aux sulfocarbonates est l'acide sulfocarbonique, etc.

Lorsque le groupe HO constitue l'élément électro-négatif d'un sel, ce sel est une base, on lui donne alors le nom générique *hydrate*, et on fait le nom spécifique comme dans les autres cas. Le composé KHO doit être nommé, d'après cela, hydrate de potassium (ou comme on dit encore par ancienne habitude, hydrate de potasse).

Composés quartenaires. Les composés quaternaires sont des sels qui contiennent tantôt un seul groupe négatif pour deux radicaux positifs, tantôt un seul radical positif pour deux radicaux négatifs, tantôt enfin un seul radical négatif ternaire et un seul radical positif.

1° *Il y a un seul radical négatif et deux radicaux positifs.*

Si, parmi les radicaux positifs ne se trouve pas l'hydrogène, le nom du sel se forme comme à l'ordinaire, seulement on fait suivre le nom générique de l'épithète *double*, suivie elle-même des deux noms spécifiques. Le corps $SO^{4''},K.Na$, par exemple, se nomme sulfate double de potassium et de sodium (ou de potasse et de soude).

L'hydrogène existe-t-il encore au nombre des éléments positifs, on a un sel acide; on fait alors suivre le nom générique du mot *acide* ou on le fait précéder de la désinence *bi*.

Ainsi l'on connaît deux sulfates de potasse, l'un neutre $SO^{4''},K^2$; l'autre acide $SO^{4''},KH$. Ce dernier se nomme sulfate acide ou bisulfate de potasse. Quand le sel acide contient plusieurs atomes d'hydrogène, on en indique le nombre par les syllabes *mono, bi, tri, tétra* qu'on met avant le mot acide.

2° *Il y a un seul radical positif et deux radicaux négatifs.* Si, parmi les radicaux négatifs ne figure pas le groupe HO, on termine le nom de l'un d'eux par la lettre *o*, et l'on y joint le nom du second terminé en *ate* ou en *ite*, puis on achève comme à l'ordinaire.

Le composé AzO^3,ClO^3,Pb'' se nommerait azoto-chlorate ou chloro-azotate de plomb.

Quand le groupe HO figure au nombre des radicaux négatifs, on dénomme le sel comme s'il ne contenait que l'autre radical négatif, et l'on fait suivre le nom générique du mot *basique*, ou on le fait précéder de la désinence *sous*.

Ainsi l'on connaît deux azotates de Bismuth, l'un neutre $(AzO^3)^3Bi'''$, et l'autre basique $(AzO^3)(HO)^2Bi'''$. Ce dernier se nomme azotate basique ou sous-azotate de Bismuth.

Le sel contient-il plusieurs molécules du groupe HO, on fait précéder le mot *basique* des syllabes *mono, bi, tri, tétra*, qui en font connaître le nombre.

3° *Il y a un seul radical positif et un seul radical négatif ternaire.* Le nom générique se fait comme d'habitude, toutefois on le fait précéder par certaines désinences. Ces désinences indiquent la nature des corps qui font partie du groupe négatif et qui sont autres que l'élément auquel est donné la terminaison *ate*. Ainsi l'on appellerait *bioxysulfocarbonate de potassium* le sel qui aurait pour formule CO^2S,K^2.

Corps qui contiennent plus de quatre éléments. La

nomenclature de ces composés suit les mêmes règles que celle des composés quaternaires. Il est inutile d'y revenir, nous citerons seulement quelques exemples :

Le phosphate $PO^{4''}$,Na,K,Li prendrait le nom de phosphate de potassium, de sodium et de lithium (ou, comme on dit à tort de potasse, de soude et de lithine), le composé $PO^{4'''}$,$SO^{4''}$,AzO^{3},Fe^{2} serait du phospho-sulfo-azotate de fer.

Le sel $(CSOSe)''K^{2}$ serait du *sulfoxyséléniocarbonate de potassium*, etc.

SOLUBILITÉ

Certains corps solides jouissent de la propriété de passer à l'état liquide lorsqu'on les mêle avec d'autres corps qui affectent déjà cet état, et de rester intimement mélangés avec ces dernières substances. On dit alors que ces corps sont solubles dans ces liquides et la propriété qu'ils possèdent est dite solubilité.

Les exemples de solubilité abondent. Le sucre est soluble dans l'eau, la graisse est soluble dans l'essence de térébenthine.

Lorsqu'un corps se dissout dans un liquide on observe tantôt un accroissement, tantôt un abaissement de température. Il pourrait arriver aussi que la température ne variât pas.

Ces phénomènes s'expliquent ainsi :

Tout corps qui passe de l'état solide à l'état liquide absorbe une certaine quantité de chaleur, et abaisse, par conséquent, la température extérieure. Dès lors, il est évident que, dans toute dissolution, la température du dissolvant doit baisser; de plus, comme tous les corps n'exigent pas la même quantité de chaleur pour changer d'état, il est également évident que le froid produit par la dissolution doit présenter une intensité variable suivant la nature des corps dissous.

Il en serait ainsi si un autre phénomène ne venait rendre les résultats plus complexes. De fait il suffit que le corps qui se dissout puisse exercer une action chimique sur le dissolvant pour qu'une élévation de température se produise et vienne compenser à des degrés divers le refroidissement résultant de la liquéfaction. On voit donc que le résultat observé est seulement une différence. On a du froid dans le cas où la chaleur développée par la combinaison

est plus faible que le froid produit par la dissolution ; on a de la chaleur quand c'est l'inverse qui a lieu. Enfin la température ne varierait pas si les deux effets se compensaient exactement.

Les lois qui régissent la solubilité des corps sont loin d'être exactement connues : à côté des règles générales il y a des exceptions.

Première loi. A une même température la quantité d'un corps solide qu'un liquide peut dissoudre est limitée. Lorsqu'un liquide a dissous tout ce qu'il peut dissoudre d'un corps à une température donnée, on le dit saturé. Les dissolutions, comme les combinaisons ordinaires, se font donc en proportion définie.

Deuxième loi. Lorsqu'un liquide est saturé d'un corps il peut encore dissoudre un autre corps; souvent même la solubilité de cet autre corps est augmentée par la présence du premier dissous. Ce dernier phénomène doit être attribué à la production de nouveaux composés formés par la double décomposition des deux corps primitifs.

Troisième loi. La solubilité des corps augmente généralement avec la température : 100 parties d'eau dissolvent 10 parties d'azotate de baryte à 10°, et 36 parties du même sel à 100°. Néanmoins cette loi n'est pas constante. Outre que l'accroissement de la solubilité pour un même accroissement de température est loin d'être la même pour tous les corps ; il en est qui sont plus solubles à froid qu'à chaud, le sulfate de thorium est du nombre, et il en est d'autres qui présentent des irrégularités plus grandes encore. Le sulfate de soude est soluble dans l'eau, et sa solubilité s'accroît jusqu'à + 33° à mesure que la température s'élève. Mais au-dessus de 33°, si la température s'élève encore la solubilité du sel va en décroissant.

Pour expliquer ce fait curieux on suppose le sel, qui se dissout entre 0° et 33°, combiné avec une certaine quantité d'eau, tandis qu'à 33° cette combinaison se détruirait en laissant le sel anhydre. Il suffit alors de supposer que le sel hydraté obéit à la loi générale, et qu'au contraire la solubilité du sel anhydre décroît avec la température pour que l'anomalie disparaisse. Malheureusement cette explication est toute hypothétique.

Quatrième loi. Les corps, en se dissolvant dans les liquides, élèvent toujours le point d'ébullition de ces derniers. La quantité dont ils l'élèvent varie avec les corps. Elle est probablement pro-

portionnelle à l'énergie de la combinaison que le liquide contracte avec la molécule solide.

Voici une table qui indique le nombre de degrés dont est retardée l'ébullition de l'eau par un poids de divers corps capables de la saturer à la température à laquelle elle bout sous leur influence :

NOMS DES CORPS.	PROPORTION DES CORPS POUR 100 D'EAU.	POINTS D'ÉBULLITION.
Chlorure de baryum.	60,1	104°,4
Chlorure de sodium.	41,2	108°,3
Chlorure d'ammonium. . .	88,9	114°,2
Chlorure de strontium. . .	117,5	117°,8
Azotate de soude.	224,8	121°,0
Azotate de chaux.	362,0	151°,0
Chlorure de calcium.	325,0	179°,0

La solubilité de chaque corps variant avec la température, on a construit des lignes dites courbes de solubilité et destinées à la faire connaître à quelque degré du thermomètre que ce soit. Voici le principe de ces courbes.

On mène deux lignes (voir ci-contre la *fig.* 10) perpendiculaires l'une sur l'autre. La ligne horizontale, *ligne des abscisses*, est divisée en un certain nombre de parties égales, dont chacune représente 1° du thermomètre centigrade. La ligne verticale, *ligne des ordonnées*, est divisée en parties égales entre elles, mais qui ne sont pas nécessairement égales à celles de la ligne horizontale.

S'agit-il de déterminer la courbe de solubilité d'un corps, on recherche par l'expérience quelles sont les quantités de ce corps dissoutes dans 100 parties de dissolvant, et cela à diverses températures.

Cela fait, des divisions qui indiquent ces températures on élève des perpendiculaires sur la ligne horizontale, puis sur la ligne verticale on prend des longueurs proportionnelles aux quantités du corps dissoutes aux diverses températures pour lesquelles la détermination de la solubilité a été faite. De chacun des points ainsi tracés sur la ligne des ordonnées on élève des perpendiculaires; ces lignes rencontrent celles élevées perpendiculairement à la ligne des abscisses. On joint enfin tous les points d'intersection par une courbe continue qui est la courbe de solubilité cherchée.

Il suffit, pour que la courbe représente la solubilité à tous les

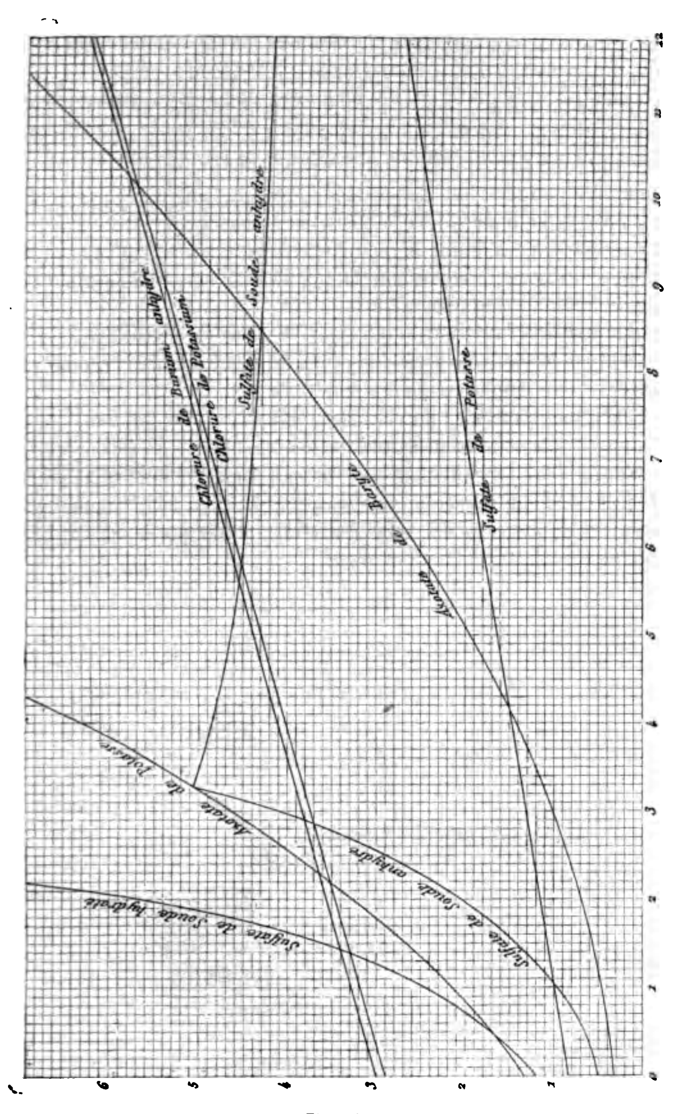

Chlorure de Barium anhydre
Chlorure de Potassium
Sulfate de Soude anhydre
Azotate de Baryte
Sulfate de Potasse
Azotate de Potasse
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Soude hydraté
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
1
2
3
4
5
6
7

Fig. 10.

degrés du thermomètre avec une exactitude suffisante, que l'on ait fait de 10 à 20 déterminations.

Lorsqu'on veut ensuite, à l'aide de cette courbe, connaître la solubilité d'un corps à une température quelconque, on élève une perpendiculaire sur le point de la ligne des abscisses où se trouve inscrite cette température. Cette perpendiculaire coupe la courbe de solubilité en un certain point : de ce point on abaisse une perpendiculaire sur la ligne des ordonnées. La longueur de cette dernière ligne, interceptée entre la perpendiculaire abaissée sur elle et la ligne des abscisses, représente la quantité du corps susceptible de se dissoudre à cette température.

La question importante est donc de pouvoir déterminer avec exactitude la solubilité d'un corps dans un dissolvant; deux méthodes peuvent être employées pour atteindre ce but.

Première méthode. Elle consiste à évaporer avec soin un poids connu P d'une solution saturée à une certaine température et à peser le résidu parfaitement sec, soit son poids P'; P—P' représente le poids de l'eau évaporée. Une simple proportion donne ensuite la quantité du corps soluble que dissoudraient 100 parties d'eau à la même température. On a en effet :

$$P-P' : P :: 100 : x \text{ d'où } x = \frac{100P'}{P-P'}$$

Pour opérer cette dessiccation on place la dissolution dans un petit



Fig. 11.

ballon (*fig.* 10) que l'on chauffe avec quelques charbons. A la fin de

l'opération, pour enlever les dernières traces d'humidité, on injecte de l'air sec dans le ballon à l'aide d'un petit tube de verre adapté à la buse d'un soufflet au moyen d'un tube de caoutchouc. Il faut avoir soin de tenir toujours le ballon incliné pour éviter les projections.

Deuxième méthode. Au lieu d'évaporer la solution après l'avoir pesée, on y ajoute un réactif capable de précipiter le corps qui y est dissous ou au moins quelques-uns de ses éléments. On recueille le précipité, on le lave, on le dessèche, on le pèse ; et de son poids on déduit celui du corps qui était en dissolution.

Voici un exemple : soit à déterminer la solubilité du bromure de sodium, on ajoute de l'azotate d'argent à la solution de ce sel, et, après l'avoir recueilli sur un filtre, lavé et séché, on pèse le bromure d'argent qui s'est précipité ; soit P son poids, comme on sait que 188 parties de bromure d'argent contiennent 80 parties de brome, on connaîtra le poids de brome contenu dans P de bromure d'argent à l'aide de la proportion :

$$188 : 80 :: P : x, \text{ d'où } x = \frac{80P}{188} = B$$

en appelant B la valeur de x supposée connue.

On sait que, pour se saturer, 80 de brome exigent 23 de sodium et donnent 103 de bromure de sodium, on aura la quantité de bromure de sodium contenu dans la dissolution au moyen de la proportion :

$$80 : 103 :: B : x, \text{ d'où } x = \frac{103B}{80}$$

Le poids du bromure de sodium étant connu, on achèvera le calcul comme précédemment.

Ce procédé est seul applicable toutes les fois que les corps dont il s'agit de déterminer la solubilité sont décomposables par la chaleur.

Quel que soit le procédé employé, la partie principale de l'opération est d'obtenir une dissolution saturée. On peut y arriver de deux manières différentes.

Le moyen le plus simple et en même temps le plus sûr consiste à placer dans le liquide un excès du corps à dissoudre, et à abandonner le tout pendant un temps suffisant dans un milieu dont la température soit constante.

Le second moyen n'est applicable qu'aux corps qui, selon la règle générale, se dissolvent plus à chaud qu'à froid. Il consiste à saturer le liquide à une température plus élevée que celle où l'on veut faire la détermination, et à la laisser ensuite refroidir. L'excès du corps dissous se dépose, et lorsque le thermomètre marque le degré voulu, il ne reste plus qu'à décanter.

Ce procédé est sujet à l'erreur. Il arrive quelquefois que, lorsque la température s'abaisse, l'excès du corps soluble qui devrait se déposer ne se dépose pas ; le liquide contient alors en dissolution une quantité de ce corps, supérieure à celle qu'il en aurait pris si l'on eût fait la solution directement à cette température. Toutefois, il suffit généralement, dans ce cas, d'agiter la liqueur pour que l'excès du corps dissous cristallise ; les liqueurs qui sont dans ces conditions portent le nom de dissolutions sursaturées.

Pour les obtenir, il faut les abriter du contact de l'air pendant le refroidissement. On y parvient soit en les enfermant dans un tube scellé à la lampe, soit en les recouvrant d'une couche d'huile ou simplement en les plaçant sous une cloche. Il suffit, dans le premier cas, de briser la pointe du tube qui les contient ; et, dans le second, d'agiter le liquide avec une baguette de verre pour amener la cristallisation.

L'expérience réussit très-bien avec le sulfate de soude. On verse dans un tube de verre à entonnoir une solution saturée à chaud de ce sel, en ayant soin de remplir les $\frac{7}{8}$ environ de la capacité du tube ; puis on fait bouillir le liquide afin de chasser l'air au moyen de la vapeur d'eau, et pendant l'ébullition, on ferme à la lampe dans la partie étranglée. On peut alors laisser refroidir l'appareil sans que le sulfate de soude cristallise ; mais si l'on vient à briser la

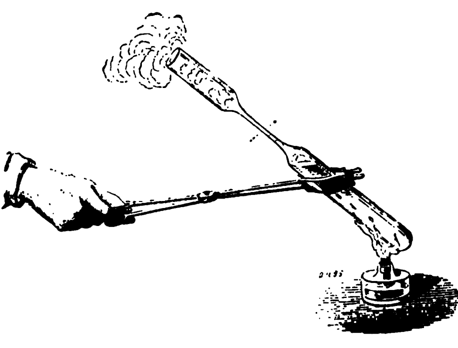


Fig. 12.

pointe du tube, la cristallisation se fait aussitôt et le liquide se prend en masse.

M. Lœvel, qui a étudié ces phénomènes, a fait sur ce sujet encore d'autres remarques intéressantes que le défaut d'espace ne nous permet pas d'énumérer ici.

Solubilité des gaz. Les lois que nous venons d'étudier comme s'appliquant à la solubilité des corps solides, ne s'appliquent plus à la solubilité des gaz.

Lorsqu'un liquide dissout un solide, l'affinité des deux corps détermine seule le changement d'état du solide, et comme ce changement d'état exige du calorique, la chaleur favorise la dissolution.

Lorsque c'est un gaz qui se dissout, l'affinité du liquide pour le gaz détermine encore un changement d'état, mais en ordre inverse. Ce nouveau changement d'état, au lieu d'être accompagné d'une absorption de calorique, est accompagné d'un dégagement de chaleur. Il est évident, d'après cela, que si l'on chauffe, on tendra à produire un effet inverse de celui qui résulte de l'affinité des deux corps, c'est-à-dire à détruire la dissolution.

Ce que le raisonnement nous conduit à admettre, l'expérience nous le démontre. Les quantités de gaz dissoutes dans un liquide décroissent avec la température, et lorsque celle-ci est suffisamment élevée, la totalité du gaz redevient libre.

D'un autre côté, lorsqu'on comprime les gaz on en rapproche les molécules, et l'accroissement de la force attractive qui agit entre ces petites masses en est la conséquence. En comprimant les gaz, on produit donc le même effet que si on les refroidissait. Cela est si vrai, qu'on parvient à liquéfier les gaz par le seul effet de la pression.

Nous en conclurons que la pression doit, comme l'abaissement de la température, favoriser la dissolution des gaz, et ici encore le raisonnement est confirmé par l'expérience.

Les gaz, en effet, se dissolvent proportionnellement à la pression. Quand celle-ci devient deux, trois, quatre fois plus grande, le poids du gaz dissous devient aussi deux, trois, quatre fois plus grand.

On peut encore exprimer ce principe en disant qu'un liquide à une température donnée dissout toujours un même volume d'un gaz quelle qu'en soit la pression. Comme à volume égal les poids des gaz sont proportionnels aux pressions qu'ils supportent, il est évident que les deux *énoncés se confondent*.

On a dans l'eau de Seltz un exemple vulgaire de l'action de la pression sur la solubilité des gaz. Cette eau a été saturée d'anhydride carbonique à 5 atmosphères; aussi lorsqu'on la met en communication avec l'atmosphère ordinaire, la pression diminuant des $\frac{4}{5}$, les $\frac{4}{5}$ du gaz dissous se dégagent et produisent une mousse considérable.

Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'un liquide agit, non plus sur un gaz unique, mais sur un mélange de plusieurs gaz.

Soit un mélange de deux gaz A et B, dans lequel A entre pour $\frac{1}{5}$ et B pour $\frac{4}{5}$; si, le volume restant le même, le gaz B disparassait, le gaz A occuperait seul tout l'espace et aurait, par suite, une pression 5 fois moindre que celle du mélange primitif. Il serait alors susceptible de se dissoudre proportionnellement à cette pression. Appelons P la quantité qui s'en dissoudrait.

Si le gaz A disparaissait, B occuperait seul tout l'espace et aurait une pression qui serait les $\frac{4}{5}$ de celle du mélange. Il pourrait se dissoudre proportionnellement à cette pression. Soit P' la quantité qui s'en dissoudrait.

On constate que lorsque les deux gaz sont mélangés, les quantités respectives de A et de B qui se dissolvent sont égales à P et à P'.

C'est ce qu'on exprime en disant : Lorsqu'un liquide agit sur un mélange de plusieurs gaz, il dissout de chacun d'eux ce qu'il en dissoudrait si ce gaz était seul avec la part de pression qui lui revient dans le mélange.

EAU D'INTERPOSITION, EAU DE CRISTALLISATION, EAU DE CONSTITUTION.

Lorsqu'un corps cristallise, il arrive quelquefois que les cristaux, en se superposant, emprisonnent une certaine quantité de l'eau mère (dissolution dans laquelle le cristal se forme). Dans ce cas, l'eau emprisonnée ne présente aucun rapport de composition constant avec le cristal ; elle s'y trouve à l'état de simple mélange. On l'appelle *eau d'interposition.*

Par contre, beaucoup de cristaux contiennent de l'eau en proportion définie et à l'état de véritable combinaison. Cette eau combinée porte le nom d'*eau de cristallisation.*

Un même corps peut cristalliser avec des proportions d'eau diffé-

rentes, selon les conditions dans lesquelles les cristaux ont pris naissance ; ainsi le sulfate de magnésie cristallisé à la température ordinaire retient 7 molécules d'eau et répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Mg \end{matrix}\right\} O^2 + 7 \text{ aq.}$$

dans laquelle aq. représente une molécule d'eau de cristallisation. Le même sel au-dessous de 0° se dépose de sa dissolution avec 12 molécules d'eau et répond alors à la formule :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Mg \end{matrix}\right\} O^2 + 12 \text{ aq.}$$

L'eau de cristallisation ne paraît pas jouer un rôle important dans la constitution du corps auquel elle est unie. Lorsqu'on la chasse à l'aide d'une chaleur suffisante et qu'on redissout ensuite le corps, on peut le faire cristalliser de nouveau ; il reprend alors toute l'eau qu'il avait perdue. On observe dans ce cas que pas une de ses propriétés physiques ou chimiques n'a été modifiée.

Cette eau, au contraire, joue un rôle important dans la forme du cristal ; si on l'élimine par évaporation, le cristal se détruit.

Les corps qui contiennent de l'eau de cristallisation et dont la solubilité s'accroît avec la température, donnent quelquefois lieu à un singulier phénomène. Lorsqu'on les chauffe, ils se dissolvent dans leur eau de cristallisation et paraissent fondre ; si on continue à les chauffer, l'eau s'évapore et le corps reprend l'état solide. Ce n'est qu'à une température beaucoup plus élevée qu'il fond réellement. Cette fusion apparente a reçu le nom de fusion aqueuse par opposition avec la fusion vraie qu'on appelle fusion ignée.

Il est des cristaux qui peuvent perdre leur eau de cristallisation en totalité ou en partie par simple exposition à l'air, et qui en même temps tombent en poussière ; on les dit efflorescents. Le sulfate de soude jouit à un haut degré de cette propriété.

D'autres corps, au contraire, ont une telle affinité pour l'eau qu'ils s'emparent de celle que l'atmosphère contient à l'état de vapeur ; on les appelle déliquescents. Le carbonate de potasse est de ce nombre ; lorsqu'on l'abandonne pendant quelques jours au contact de l'air, au lieu du corps solide qu'on a laissé on retrouve une solution sirupeuse.

On s'est demandé si l'eau existe dans les cristaux à l'état li-

quide ou à l'état solide. Le chaleur spécifique de la glace différant de celle de l'eau, on a pu résoudre le problème.

On sait que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température d'un composé est égale à la somme des quantités qu'absorbe chaque composant en particulier. Si donc on appelle M, M', M″ les masses de trois corps, et C, C', C″ leur chaleur spécifique, la quantité de chaleur capable d'élever de 1° $M + M' + M''$, sera $MC + M'C' + M''C''$. La quantité de chaleur qui élèvera de 1° l'unité de poids du composé, c'est-à-dire la chaleur spécifique de ce dernier, sera $\frac{MC + M'C' + M''C''}{M + M' + M''}$.

Or, les cristaux hydratés ont une capacité calorifique qui est représentée par $\frac{MC + M'C'}{M + M'}$ en représentant par M et M', C et C' les masses et les capacités calorifiques respectives du corps anhydre et de l'eau ; à la condition toutefois de faire C' égal à la chaleur spécifique de la glace. C'est donc à l'état de glace que l'eau existe dans les cristaux.

Pour déterminer la proportion d'eau de cristallisation qu'un cristal renferme, on pèse une certaine quantité de ce dernier réduit en poudre; soit P son poids. On le place ensuite dans une étuve chauffée à 100° par l'eau bouillante ou dans une étuve à huile chauffée à 120°, 140°, 200°, etc , selon la facilité avec laquelle il se déshydrate. On prolonge l'action de la chaleur jusqu'à ce que deux pesées successives n'indiquent plus aucune perte de poids ; soit P' le poids de la matière desséchée, P — P' représente l'eau de cristallisation. On peut, connaissant ces nombres, déterminer à l'aide d'une proportion le poids de l'eau qui est combinée avec une molécule du corps anhydre. Q étant le poids moléculaire du corps, il vient, en effet, $P : P - P' :: Q : x$, d'où $x = \frac{Q(P - P')}{P}$. Il suffit de diviser x par le poids moléculaire de l'eau, c'est-à-dire par 18, pour savoir quel est le nombre de molécules d'eau combinées avec une molécule du corps et pour connaître la formule du cristal.

Quelquefois les corps perdent de l'eau sous l'influence de la chaleur et sont par ce fait même altérés dans leurs propriétés à tel point que, redissous dans l'eau, ils ne reprennent plus leurs caractères primitifs.

L'acide citrique cristallisé à froid a pour formule $C^6H^8O^7$ + aq. A 100°, il perd son eau de cristallisation ; mais si on le chauffe plus fortement, il perd encore une molécule d'eau. Sa formule devient alors $C^6H^6O^6$.

Le composé déshydraté constitue un acide nouveau, l'acide aconitique, entièrement différent de l'acide citrique et incapable de régénérer ce dernier sous l'influence de l'eau.

L'eau dont l'élimination détermine un changement dans la nature des corps se nomme *eau de constitution*. Existe-t-elle toute formée dans les molécules des composés qui la perdent? On l'ignore ; il est probable toutefois qu'elle se forme de toutes pièces, au moment même où l'on chauffe, par suite de l'union d'une partie de l'hydrogène avec une partie de l'oxygène que renferment les corps sur lesquels on opère. On conçoit que l'action de la chaleur puisse produire une semblable modification dans une molécule complexe, et il n'est nullement nécessaire d'admettre, pour expliquer le phénomène, que l'eau soit toute formée dans les molécules dont il s'agit.

POLYMORPHISME, ALLOTROPIE, ISOMÉRIE.

Rien n'est plus malaisé que de définir ces trois mots et de déterminer exactement leurs acceptions respectives.

Il existe une vaste série de phénomènes dont le polymorphisme constitue les premiers termes, l'allotropie les termes intermédiaires, et l'isomérie les termes extrêmes. Or, lorsqu'on divise une série en plusieurs parties, on assigne à chacune d'elles certains caractères distinctifs pris de leurs moyens termes ; quant aux termes extrêmes, ils participent toujours des propriétés des deux groupes qu'ils séparent. Il en résulte que les groupes dont nous parlons ne peuvent être distingués par des caractères d'une valeur absolue. Il faut donc, pour définir le polymorphisme, l'allotropie et l'isomérie, donner de ces trois expressions une idée claire, sans s'inquiéter si on laisse en dehors certains faits dont le classement est difficile, défaut inhérent au système même de la classification.

Les solides que l'on fait cristalliser dans des conditions diffé-

rentes cristallisent quelquefois dans deux systèmes différents. On les dit alors polymorphes. Le soufre, qui par voie de dissolution cristallise en octaèdres du quatrième système, cristallise par voie de fusion en prismes à base rhombe du cinquième système. C'est un corps polymorphe.

Le mot polymorphe, créé pour les différences qu'offrent les corps dans leur cristallisation, a reçu ensuite une extension plus grande. M. Dumas l'a appliqué à des changements de coloration et de consistance qui se produisent par l'action de la chaleur.

On peut dès lors définir le polymorphisme : *La faculté que possèdent des corps chimiquement identiques de jouir de propriétés physiques différentes selon les conditions dans lesquelles ils sont placés.*

De même qu'un corps placé dans des conditions dissemblables peut éprouver des modifications dans ses propriétés physiques, il peut en éprouver dans ses propriétés chimiques ; dans ce cas on a des faits d'allotropie ou d'isomérie.

Ces deux derniers mots sont cependant fort loin d'être synonymes.

Après avoir étudié avec soin les diverses acceptions dans lesquelles ces deux mots ont été pris, je suis resté convaincu que les chimistes ont instinctivement désigné sous le nom d'allotropie des faits dans lesquels, tout en voyant des corps jouir de propriétés chimiques différentes, on peut constater que c'est toujours le même corps qui est ainsi modifié.

Au contraire, on a appelé isomères des corps entièrement distincts, mais ayant même composition qualitative et quantitative.

Ainsi, le phosphore est-il chauffé, il change de propriétés, comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire; ce changement porte même sur ses propriétés chimiques. Vient-on à chauffer plus fort. Le phosphore recouvre ses propriétés premières. Le phosphore peut donc exister sous deux états différents, mais c'est toujours du phosphore. Le phénomène est un phénomène d'allotropie.

Comparons maintenant le formiate d'éthyle $C^3H^6O^2$ avec l'acétate de méthyle $C^3H^6O^2$. Ces deux corps ont même composition ; mais jamais ils ne peuvent se transformer l'un dans l'autre; il y a plus, vient-on à détruire leurs molécules au moyen des mêmes réactifs, les produits que l'on obtient sont tout à fait différents. Le formiate

d'éthyle et l'acétate de méthyle sont deux corps parfaitement distincts, deux corps isomères.

Les chimistes ont bien senti, sans l'avoir jamais déterminé, que c'est là la différence qui existe entre l'allotropie et l'isomérie. Lorsqu'ils veulent désigner des faits d'allotropie, ils donnent au corps sur lequel on les observe, un nom invariable et disent qu'il affecte plusieurs états, tandis qu'ils donnent des noms parfaitement distincts aux corps isomères.

On ne donne pas deux noms au soufre, au phosphore, à l'hydrate de fer au maximum; on dit que chacun de ces corps existe sous deux états allotropiques distincts, mais on désigne par des noms différents le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle; l'aldéhyde et l'oxyde d'éthylène, qui ont l'un et l'autre pour formule C^2H^4O, etc.

Un exemple tiré de l'histoire naturelle fera bien comprendre ma pensée : l'allotropie ne fait que des races, l'isomérie crée des espèces distinctes.

En résumé, on doit donc entendre par allotropie :

Cette propriété en vertu de laquelle un même corps peut avoir des caractères chimiques différents.

Et par isomérie :

Ce fait, que des corps différents peuvent présenter une composition qualitative et quantitative identique.

Au début, le mot allotropie n'avait été appliqué qu'aux éléments, plus tard on l'a appliqué aussi à quelques composés; nous l'appliquerons à tous les corps en nous tenant dans les limites des définitions précédentes. Il en résulte que certains composés réputés isomères ne seront pour nous que des modifications allotropiques d'un seul et même corps; pour ne citer qu'un exemple : l'acide tartrique qui dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, l'acide tartrique qui dévie à gauche le même plan de polarisation et celui qui ne le dévie pas du tout ne sont pas à nos yeux trois composés isomères, mais bien un même composé qui affecte plusieurs états allotropiques.

Les corps isomères peuvent présenter entre eux des rapports de composition différents; de là plusieurs classes d'isoméries.

Ces classes, selon M. Berthelot, sont au nombre de cinq; nous en conserverons seulement quatre, parce que dans la cinquième et

sous le nom d'isomérie physique, M. Berthelot place ce que l'on appelle généralement allotropie.

PREMIÈRE CLASSE. Elle renferme des corps qui n'ont d'autres rapports que leur identité de composition, sans qu'on puisse observer les moindres analogies dans leurs métamorphoses. Leurs molécules correspondent d'ailleurs à des formules, tantôt identiques, tantôt multiples les unes des autres.

Ce sont les isoméries par compositions équivalentes. Comme exemple nous citerons : l'aldéhyde et l'oxyde d'éthylène, dont la formule commune est C^2H^4O; la lactide et l'acide acrylique, qui ont tous deux pour formule $C^3H^4O^2$; l'acide lactique, qui répond à la formule $C^3H^6O^3$, et le glucose, qui répond à la formule $C^6H^{12}O^6$, double de la précédente.

DEUXIÈME CLASSE. On y rencontre des composés formés par l'union de composants différents, mais présentant de tels rapports que dans le fait de la combinaison il s'établit une espèce de compensation; l'un des générateurs du corps isomère possédant en plus ce que l'autre possède en moins, relativement aux générateurs de l'autre corps isomère.

Ce sont les isoméries par métamérie. Les faits de cet ordre sont nombreux. Le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle nous en fournissent un exemple. Dans le formiate d'éthyle $\left.\begin{matrix}CHO\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ le radical acide CHO contient un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène de moins que le radical acide C^2H^3O de l'acétate de méthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O$; mais par contre le radical méthyle CH^3 qui est dans le second de ces corps, contient CH^2 de moins que le radical éthyle C^2H^5 qui fonctionne dans le premier. En fin de compte, les deux composés contiennent donc le même nombre d'atomes de chaque élément composant.

TROISIÈME CLASSE. Elle comprend tout un groupe de substances dont les propriétés sont semblables et la composition centésimale identique, mais dont la composition moléculaire diffère, le poids moléculaire des unes étant un multiple du poids moléculaire des autres.

Ce sont les isoméries par polymérie. A titre d'exemple nous citerons : l'éthylène C^2H^4, le propylène C^3H^6, le butylène C^4H^8.

QUATRIÈME CLASSE. On y range des corps qui ont même composition centésimale et même formule; qui de plus présentent le même système général de réactions; mais qui restent distincts par un certain nombre de propriétés physiques et chimiques, qu'ils conservent en traversant leurs combinaisons ou du moins quelques-unes d'entre elles.

Ce sont les isoméries proprement dites. Le phénol crésylique et l'alcool benzilique, qui l'un et l'autre ont pour formule C^7H^8O; l'acide toluique et l'acide alpha-toluique, dont la formule est $C^8H^8O^2$ appartiennent à cette classe.

CLASSIFICATION DES CORPS.

Comme nous avons eu déjà l'occasion de le dire, on a rangé les corps simples en une série telle que chaque corps y est électro-positif relativement aux éléments qui le précédent, et électro-négatif relativement à ceux qui le suivent.

Cette série n'indiquant ni les analogies ni les différences de propriétés que présentent les corps, il ne peut être rationnel de l'appliquer à l'étude.

On a également divisé les corps en métalloïdes et métaux, et subdivisé ensuite chacune de ces classes. Les caractères qui servent à établir cette division sont loin d'être suffisants.

La seule classification naturelle consisterait à faire de tous les corps simples plusieurs familles, dont chacune contiendrait ceux qui ont la même atomicité. Puis, dans chaque famille, on rangerait les corps entre eux en se basant sur le principe de la sériation électrique.

Ainsi la première famille renfermerait les corps monoatomiques: fluor, chlore, brome, iode, hydrogène, argent, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, et peut-être le thalium, dont la place n'est pas encore bien sûrement déterminée. Les premiers de ces corps sont électro-négatifs et les derniers électro-positifs.

Cette classification naturelle doit être ajournée. Il resterait, si on voulait l'appliquer, une foule de corps qui ne pourraient y prendre place faute d'avoir été suffisamment étudiés.

Nous nous en tiendrons, par suite, à celle qui divise les corps en métalloïdes et métaux. Nous ajouterons seulement aux métalloïdes

certains éléments jusqu'ici réputés métaux, et qui, depuis les recherches de M. Marignac, ne peuvent plus être séparés du silicium.

Le tableau suivant met en relief les différences qui distinguent les métalloïdes des métaux.

MÉTALLOÏDES	MÉTAUX
1° Plusieurs métalloïdes sont gazeux.	— Il n'y a aucun métal gazeux.
2° Les métalloïdes n'ont pas l'éclat dit métallique.	— Les métaux jouissent de l'éclat dit métallique.
3° Les métalloïdes conduisent mal la chaleur et l'électricité.	— Les métaux sont bons conducteurs de l'électricité et du calorique.
4° Les métalloïdes ont une densité relativement faible.	— Les métaux ont une densité relativement forte.
5° Les oxydes des métalloïdes, en se combinant à l'eau, produisent ordinairement des acides rarement des bases.	— Les oxydes des métaux, en se combinant à l'eau, produisent des bases, rarement des acides.
6° Les métalloïdes sont toujours électro-négatifs dans les composés qu'ils forment en s'unissant aux métaux.	— Les métaux sont toujours électro-positifs dans les composés qu'ils forment en s'unissant aux métalloïdes.

Subdivision des métalloïdes. — Nous diviserons les métalloïdes en cinq familles naturelles, notre classification est celle de M. Dumas, légèrement modifiée.

Première famille. Elle contient les métalloïdes monoatomiques. Ce sont : le chlore, le brome, l'iode, le fluor et l'hydrogène.

Deuxième famille. Elle renferme les métalloïdes biatomiques, qu sont : l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

Troisième famille. Elle ne contient jusqu'ici qu'un seul métalloïde, le bore, qui est triatomique.

Quatrième famille. Nous y rangeons les métalloïdes tétratomiques, savoir : le silicium, le zirconium, le tantale, le titane, l'étain et le niobium.

Cinquième famille. Elle renferme les métalloïdes pentatomiques qui sont : l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et l'uranium.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES CORPS SIMPLES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

MÉTALLOÏDES

PREMIÈRE FAMILLE (MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES)

CHLORE $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 35,5 ; Poids moléculaire = 71

Le chlore peut s'obtenir soit en chauffant du bioxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique, soit en chauffant le même oxyde avec un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium.

1er PROCÉDÉ :

$$\underset{\text{bioxyde de manganèse}}{MnO^2} + 4\underset{\text{acide chlorhydrique}}{\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{chlorure de manganèse}}{\left.\begin{matrix}Mn''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + 2\underset{\text{eau}}{\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{chlore libre}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2e PROCÉDÉ :

$$\underset{\text{bioxyde de manganèse}}{MnO^2} + 2\underset{\text{acide sulfurique}}{\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)} + 2\underset{\text{chlorure de sodium}}{\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{sulfate de manganèse}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Mn''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{sulfate de soude}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{chlore libre}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Le chlore est gazeux dans les conditions ordinaires. Il se liquéfie sous une pression de cinq atmosphères ; sa couleur est jaune verdâtre, sa densité à l'état gazeux est de 2,44, et à l'état liquide de 1,33. Il résulte de la grande densité du chlore gazeux que, si

l'on fait dégager ce gaz par un tube dont l'extrémité débouche au fond d'un vase, l'air se trouve peu à peu déplacé et le flacon s'emplit de chlore pur.

Le chlore se dissout dans le tiers environ de son volume d'eau. Pour en obtenir une solution saturée on se sert d'un appareil dont on fait usage pour dissoudre un gaz quelconque dans un liquide. Cet appareil se nomme appareil de Woulf. Il se compose (*fig.* 12) d'une série de flacons à trois tubulures C, D, E, F. Chaque flacon reçoit trois tubes : le premier, placé dans la tubulure du milieu, plonge jusqu'au fond du vase et se termine en entonnoir à sa partie supé-

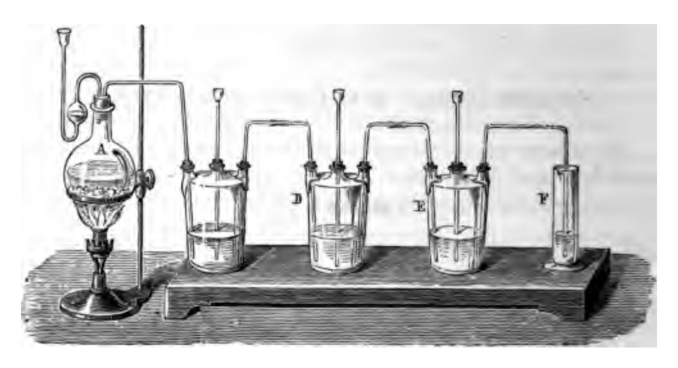


Fig. 13.

rieure; il est destiné à introduire de l'eau dans le flacon; de plus, si, par suite d'un abaissement de température, la pression diminuait dans un vase, le liquide du vase suivant tendrait à s'élever dans un des tubes latéraux et à passer dans le premier vase. Le tube du milieu rend cet accident impossible; quand le gaz se raréfie dans un flacon, l'air entre par ce tube et la pression se rétablit. Le tube du milieu se nomme, par cette raison, tube de sûreté. Les deux autres tubes s'engagent dans les deux tubulures latérales, l'un plonge jusqu'au fond du liquide, c'est celui qui amène le gaz à dissoudre; l'autre s'arrête à la partie inférieure du bouchon et ne plonge, par conséquent, pas dans le liquide; il a pour effet de livrer passage au gaz qui n'a pas été dissous et qui se rend dans les flacons suivants.

Dans le cas du chlore, le tube qui termine l'appareil plonge dans une éprouvette qui contient un lait de chaux afin d'absorber l'excès de chlore et d'en éviter ainsi les effets irritants.

Lorsqu'on refroidit à 0° la solution de chlore, on obtient des cristaux qui renferment 28 parties de chlore et 72 d'eau, ce qui correspond à peu près à la formule $Cl^2.10H^2O$. Ces cristaux, enfermés dans un tube scellé à la lampe, s'y décomposent lorsqu'on les chauffe, et le gaz qui se développe, trop abondant pour se dissoudre dans l'eau devenue libre, se comprime au point de se liquéfier. Le tube contient alors deux couches : l'un de chlore liquide, l'autre d'eau saturée de ce métalloïde.

Le chlore se combine directement à l'hydrogène sous l'influence de la lumière : quand on soumet le mélange à la radiation solaire, la réaction est instantanée et une explosion en est la conséquence ; à la lumière diffuse elle exige, au contraire, un temps assez long. A l'obscurité absolue la combinaison ne se fait pas à moins qu'on n'emploie du chlore préalablement insolé; dans ce dernier cas, elle est également instantanée. Le chlore insolé se différencie encore du chlore ordinaire par d'autres propriétés. Il dégage plus de chaleur en réagissant sur la potasse, et même, lorsque les solutions de cette base sont étendues, il y forme du chlorate de potasse, ce qui n'a pas lieu avec le chlore normal. Le chlore insolé constitue donc un état allotropique du chlore.

Le chlore se combine directement à la plupart des métaux et particulièrement au mercure, ce qui empêche de le recueillir sur ce liquide.

L'arsenic et l'antimoine en poudre prennent feu spontanément lorsqu'on les projette dans un vase rempli de chlore ; le cuivre y brûle également lorsqu'il a été préalablement chauffé. Le phosphore s'y enflamme spontanément.

Si l'on fait passer du chlore et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau est décomposée ; l'oxygène est mis en liberté et de l'acide chlorhydrique prend naissance ; à froid et sous l'influence de la lumière, la solution de chlore subit avec le temps une décomposition semblable.

En présence de l'eau le chlore agit comme un oxydant énergique ; il s'empare, de l'hydrogène et met en liberté de l'oxygène, lequel, à l'état naissant, a des affinités très-prononcées.

On peut facilement transformer, par ce moyen, l'acide sulfureux en acide sulfurique.

$$\left.\begin{matrix} SO'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = 2 \left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

ACIDE SULFUREUX. CHLORE. EAU. ACIDE CHLORHYDRIQUE. ACIDE SULFURIQUE.

Le chlore, en réagissant sur les substances organiques, les modifie profondément, à cause de son affinité pour l'hydrogène que ces substances contiennent. Il détruit les principes colorants et les miasmes. Ces deux propriétés sont utilisées.

Dans l'industrie, on met à profit l'action décolorante pour le blanchiment des étoffes de lin et de coton.

En médecine, on utilise la propriété désinfectante pour assainir les lieux où se trouvent des miasmes.

BROME $\left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 80; Poids moléculaire = 160

Le brome s'obtient par le même procédé que le chlore, c'est-à-dire en chauffant un mélange de bromure de sodium, de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On recueille les vapeurs dans un récipient refroidi. Le brome attaquant vivement les bouchons, il est bon d'employer des appareils dont toutes les pièces soient rodées à l'émeri.

Le brome est liquide à la température ordinaire; sa couleur est alors d'un rouge brun foncé; à — 20° il devient solide et se prend en lames grises feuilletées; vers 47° il se réduit en vapeurs jaunâtres.

La densité du brome liquide est 2,97, celle du brome en vapeurs est 5,39.

L'odeur de ce corps est très-irritante, elle attaque vivement les organes de la respiration.

Le brome se combine à l'eau à 0°, en formant un hydrate cristallisable. Cet hydrate se détruit à 15° ou 20°.

Les affinités du brome sont de même nature que celles du chlore, toutefois le brome se combine avec plus d'énergie que le chlore à l'oxygène, et avec moins d'énergie à tous les autres corps. Il en

résulte que le chlore chasse le brome de tous les composés que forme ce dernier avec des corps autres que l'oxygène, et qu'il est chassé par le brome de ses composés oxygénés.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE BROME

On connait seulement un chlorure de brome, mal étudié.

IODE $\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 127 ; Poids moléculaire = 254

On peut obtenir ce métalloïde soit en décomposant une solution d'iodure de sodium par un courant de chlore et recueillant sur un filtre l'iode pulvérulent qui se précipite ; soit par la même réaction que le chlore et le brome en substituant un iodure métallique aux chlorures ou aux bromures.

L'iode est solide, cristallisé en paillettes grisâtres qui ont l'éclat métallique. Il fond à 107° et bout à 180°. Ses vapeurs sont d'une magnifique couleur violette. L'odeur de l'iode a quelque analogie avec celle du chlore, mais elle est beaucoup plus légère et peut être fort bien tolérée.

L'eau pure n'en dissout que $\frac{1}{7000}$ de son poids, mais elle en dissout des quantités considérables lorsqu'elle tient en dissolution des iodures ou de l'acide iodhydrique.

La densité de l'iode est 4,95, sa densité de vapeur 8,716. L'iode tache le papier et la peau en brun ; la coloration ne persiste pas.

Les quantités les plus faibles d'iode colorent en bleu intense l'amidon bouilli dans l'eau (empois d'amidon). La liqueur se décolore à chaud et reprend sa couleur par le refroidissement.

Les affinités de l'iode sont de même nature que celles du chlore et du brome ; seulement, ayant pour l'oxygène une affinité plus énergique que ces deux corps, il possède pour tous les autres éléments des affinités plus faibles que les leurs. Il en résulte que, tandis que le chlore et le brome le chassent de toutes ses combinaisons non oxygénées, c'est lui qui chasse le chlore et le brome de leurs composés oxygénés.

L'iode est très-employé en médecine, c'est un médicament précieux ; il guérit le goitre, lorsque ce dernier est dû non à une dégé-

nérescence, mais à une simple hypertrophie du corps thyroïde; surtout il empêche cette affection de se manifester. On a conseillé de mêler aux aliments un composé iodé dans les lieux où le goitre est endémique.

L'iode réussit encore dans la scrofule et dans les accidents tertiaires de la syphilis. M. Piorry dit en avoir obtenu d'excellents résultats contre la phthisie pulmonaire.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE ET LE BROME

Chlorures d'iode. On connait deux chlorures d'iode : un protochlorure ICl, et un perchlorure ICl^3. Ces deux chlorures s'obtiennent en faisant agir directement le chlore sur l'iode. Le chlore doit être en excès si l'on veut obtenir le perchlorure, et l'iode doit être en excès si c'est le protochlorure que l'on veut préparer.

Le protochlorure d'iode est liquide et le perchlorure solide, tous deux en présence d'une grande quantité d'eau et d'un excès de chlore donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide iodique.

Bromures d'iode. En combinant directement le brome à l'iode on obtient, selon les quantités respectives de ces corps, soit un protobromure solide, soit un perbromure liquide.

FLUOR $\left.\begin{matrix}Fl\\Fl\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 19; Poids moléculaire = 38

Le fluor existe dans les composés qui portent le nom de fluorures et dans l'acide fluorhydrique. La facilité avec laquelle il attaque tous les corps n'a pas permis jusqu'ici de l'obtenir à l'état de liberté.

HYDROGÈNE $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 1; Poids moléculaire = 2

L'hydrogène est contenu dans l'eau, où il entre en même temps que l'oxygène.

On peut obtenir l'hydrogène libre en faisant passer de la vapeur d'eau sur de la tournure de fer placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

$$3Fe + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = Fe^3\Theta^4 + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)$$

FER. EAU. OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE. HYDROGÈNE.

Il est cependant plus commode de déplacer à froid l'hydrogène des acides sulfurique ou chlorhydrique par un métal tel que le fer ou le zinc.

$$Zn'' + \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\Zn''\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

ZINC. ACIDE SULFURIQUE. SULFATE DE ZINC. HYDROGÈNE.

Cette opération s'exécute dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 13); dans l'une de ces tubulures est adapté un tube qui descend jusqu'au fond du liquide et permet de verser de l'acide; dans l'autre est placé un tube qui s'arrête au niveau inférieur du bouchon et qui livre passage au gaz. On doit toujours, dans cette opération, employer un acide très-étendu, sinon le sulfate de zinc, ne trouvant pas à se dissoudre, se dépose sur le métal, le préserve du contact de l'acide et empêche l'opération de se continuer.



Fig. 14.

On peut encore obtenir l'hydrogène en décomposant l'eau par le potassium ou le sodium; on entoure de papier un morceau de l'un ou de l'autre de ces métaux et on l'introduit dans une cloche placée sur le mercure à l'extrémité supérieure de laquelle se trouve un peu d'eau. Le métal s'élève, par suite de son faible poids spécifique, jusqu'au sommet de la cloche; on voit alors l'eau et le mercure

baisser, le potassium ou le sodium disparaître et la cloche se remplir d'hydrogène. La réaction qui s'accomplit est la suivante :

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

EAU. POTASSIUM. HYDRATE DE POTASSE. HYDROGÈNE.

Cette réaction est trop énergique pour qu'on puisse l'employer à la production continue de l'hydrogène ; mais on peut la modérer en employant l'amalgame de potassium ou de sodium au lieu du métal pur. On opère alors dans un appareil semblable à celui dans lequel on traite le zinc par l'acide sulfurique.

Enfin on obtient de l'hydrogène chimiquement pur au moyen de la pile. On emploie à cet usage l'appareil *fig.* 14 ; c'est une fiole en verre percée à sa partie inférieure d'un trou, dans lequel est mastiqué un fil de platine *a* recouvert d'une couche d'amalgane de zinc. Le flacon est ensuite rempli d'eau acidulée par de l'acide sulfurique pur jusqu'au niveau du goulot en S. Ce goulot est fermé par un bou-

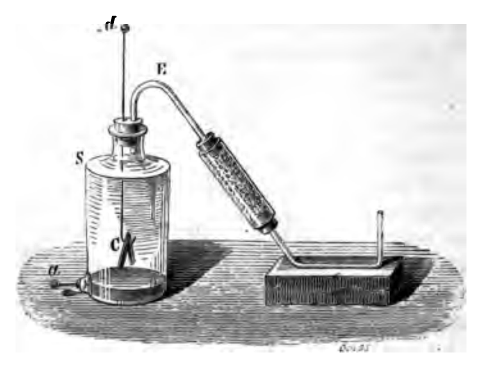


Fig. 15.

chon dans lequel on passe : 1° un fil de platine *d*, 2° un tube de dégagement E. Sur le trajet de ce dernier, on interpose un tube plus grand rempli de chlorure de calcium, corps très-avide d'humidité et destiné à dessécher le gaz. Le fil de platine *d* plonge dans le liquide et se termine par une anse *c* à laquelle est suspendue une feuille du même métal. Il suffit de mettre le fil *d* en communication avec le pôle négatif d'une pile de deux éléments Bunsen, et le fil *a* en

communication avec le pôle positif de la même pile pour que de l'hydrogène pur se dégage en *c*.

L'hydrogène est gazeux; il n'a pu être liquéfié sous aucune pression et à aucune température; il est incolore, sans odeur ni saveur; sa densité est 0,0692.

L'eau en dissout $\frac{1}{100}$ de son volume environ. L'hydrogène est éminemment combustible. Si on le fait dégager par un tube très-effilé et qu'on l'allume, il brûle avec une flamme peu éclairante et très-chaude; c'est ce qu'on a appelé la lampe philosophique. Cette flamme dépose de la vapeur d'eau sur les corps froids, ce qui démontre que l'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène.

Lorsqu'on place autour de la flamme de l'hydrogène un cylindre de verre ouvert à ses deux extrémités, on entend un son que l'on peut rendre à volonté plus grave ou plus aigu en enfonçant plus ou moins le cylindre. Ce son a fait donner à l'appareil le nom d'harmonica chimique; il est dû à une série de vibrations qui ont lieu dans le cylindre par suite de la formation et de la condensation brusques d'une certaine quantité de vapeur d'eau.

L'hydrogène, qui ne s'enflamme généralement à l'air que si on le met en contact avec un corps en combustion, peut s'enflammer spontanément sous l'influence de la mousse de platine (*). On a fondé sur cette propriété un appareil qui permet de se procurer très-facilement de la lumière, et qu'on nomme briquet à hydrogène (*fig.*15).

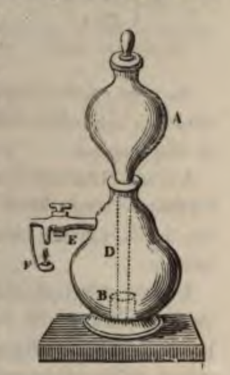


Fig. 16.

Le mélange d'hydrogène et d'oxygène fait explosion lorsqu'on y met le feu. L'explosion la plus vive possible s'obtient avec un mélange de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

Si l'on tient les deux gaz dans deux gazomètres différents dont l'écoulement soit convenablement réglé et qu'on les fasse arriver tous deux dans un tube de métal très-fort, contenant plusieurs disques de toile métallique, on peut allumer sans danger le mélange qui sort de

(*) On nomme mousse de platine, la masse spongieuse de platine qu'on obtient en décomposant par la chaleur *certains* composés de ce métal.

ce tube. La flamme que l'on obtient donne une température d'environ 2500°; un pareil jet enflammé, dirigé sur un bâton de craie, le rend incandescent et produit une lumière très-vive qui a reçu le nom de lumière de *Drummond.*

L'hydrogène étant très-peu soluble dans l'eau, peut sans inconvénient être recueilli sur ce liquide. Pourtant si l'on tenait à l'avoir sec on devrait le recueillir sur le mercure.

On a prétendu que l'hydrogène, dégagé par la pile à une basse température, est plus actif que celui qu'on obtient par les procédés ordinaires, mais ce fait n'est pas suffisamment démontré.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CHLORE, LE BROME L'IODE ET LE FLUOR

Acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$. L'acide chlorhydrique s'obtient en chauffant légèrement du chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE SODIUM. ACIDE SULFURIQUE. SULFATE DE SOUDE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

On peut encore l'obtenir en abandonnant pendant vingt-quatre heures à la lumière diffuse un mélange de volumes égaux de chlore et d'hydrogène.

L'acide chlorhydrique est gazeux, mais peut être liquéfié sous l'influence d'une forte pression; sa densité est égale à la moyenne des densités de ses composants; il est incolore et a une odeur très-irritante.

L'acide chlorhydrique est fort soluble dans l'eau. Ce liquide en dissout environ 500 fois son volume. Cette solution constitue un liquide très-acide, fumant à l'air, qu'on obtient au moyen de l'appareil de Woulf; lorsqu'on le distille il perd une partie de son acide chlorhydrique, mais une autre partie reste intimement combinée au liquide.

A cause de sa grande solubilité dans l'eau, l'acide chlorhydrique veut être recueilli sur le mercure.

La solution d'acide chlorhydrique peut être exposée indéfiniment au contact de l'air sans se décomposer. Au rouge, l'oxygène décompose cet acide en mettant le chlore en liberté ; encore, pour que l'opération réussisse, faut-il employer un grand excès d'oxygène vis-à-vis du chlore. Nous avons vu que, dans les conditions inverses, c'est le chlore qui décompose l'eau.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas le mercure, mais il dissout le potassium, le sodium, le fer, le zinc, etc., avec une grande facilité, il se forme alors un chlorure et de l'hydrogène se dégage.

L'iode et le brome sont sans action sur cet acide.

Les bases et les anhydrides basiques réagissent sur lui en donnant naissance à des chlorures métalliques en même temps qu'à de l'eau.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — HYDRATE DE POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU.

$$2^\circ \quad 2.\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\Theta = 2.\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — OXYDE DE SODIUM ANHYDRE. — CHLORURE DE SODIUM. — EAU.

Versé dans la solution d'un sel d'argent l'acide chlorhydrique produit un précipité blanc de chlorure d'argent tout à fait insoluble dans l'eau.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — AZOTATE D'ARGENT. — ACIDE AZOTIQUE. — CHLORURE D'ARGENT.

La composition de l'acide chlorhydrique peut être déterminée par voie analytique et par voie synthétique.

PAR VOIE ANALYTIQUE. On introduit un volume connu de cet acide, à l'état gazeux et parfaitement sec, dans une petite cloche courbe placée sur la cuve à mercure (*fig.* 16); on met dans la partie recourbée de cette cloche en A, un globule de sodium et l'on chauffe



Fig. 17.

légèrement. Le métal s'empare du chlore et laisse de l'hydrogène

pur. Cet hydrogène n'occupe que la moitié du volume qu'occupait le gaz chlorhydrique.

Or, si de la densité de l'acide chlorhydrique.	1,2474
on retranche la demi-densité de l'hydrogène.	0,0345
il reste.	1,2129

qui est à peu près la demi-densité du chlore.

Un volume de gaz acide chlorhydrique renferme donc un demi-volume de chlore et un demi-volume d'hydrogène unis sans condensation.

Par voie synthétique. On mêle des volumes connus de chlore et d'hydrogène en ayant soin que l'hydrogène soit en excès; on abandonne le tout à la lumière diffuse pendant vingt-quatre heures et l'on absorbe ensuite par la potasse l'acide chlorhydrique produit. Le gaz qui reste est de l'hydrogène pur dont on détermine le volume. Celui-ci, retranché du volume d'hydrogène que contenait le mélange, donne l'hydrogène combiné. On voit ainsi qu'un volume de chlore s'empare d'un volume d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et comme, de plus, on n'observe aucune contraction pendant la combinaison de ces gaz, on en conclut qu'un volume de chlore, en s'unissant à un volume d'hydrogène, donne deux volumes d'acide chlorhydrique.

De cette connaissance des volumes qui entrent en combinaison, on peut passer facilement à la composition en poids; si l'on considère, en effet, que les poids de volumes égaux de chlore, d'hydrogène et d'acide chlorhydrique sont proportionnels aux densités respectives de ces gaz, on pourra poser les proportions :

$$1,2474 : 1,2129 :: 100 : x, \text{ d'où } x = \frac{1,2129 \times 100}{1,2474} = 97,24$$

$$\text{et } 1,2474 : 0,0345 :: 100 : x, \text{ d'où } x = \frac{0,0345 \times 100}{1,2474} = 2,76$$

qui donnent pour la composition centésimale de l'acide chlorhydrique :

Chlore.	97,24
Hydrogène.	2,76
	100,00

L'acide chlorhydrique étendu d'eau est quelquefois employé en médecine pour faire des pédiluves rubéfiants.

Acide bromhydrique. L'acide bromhydrique ne peut pas être obtenu pur en faisant agir l'acide sulfurique sur un bromure, car l'acide sulfurique le décompose partiellement.

On l'obtient en faisant agir l'eau sur le bromure de phosphore.

$$\underset{\text{BROMURE DE PHOSPHORE.}}{PBr^3.} + 3\underset{\text{EAU.}}{\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)} = \underset{\text{ACIDE PHOSPHOREUX.}}{\begin{matrix}P\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3} + 3\underset{\text{ACIDE BROMHYDRIQUE.}}{\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\Big)}$$

On opère généralement de manière à ce que le bromure se produise et se détruise dans la même opération. A cet effet, on fait tomber goutte à goutte le brome dans un vase qui contient du phosphore amorphe et de l'eau.

On peut aussi obtenir l'acide bromhydrique par l'action directe du brome sur l'hydrogène. Seulement, pour que la combinaison se fasse, il faut chauffer au rouge le mélange d'hydrogène et de brome en vapeurs, encore n'est-elle jamais complète.

Les propriétés de l'acide bromhydrique sont les mêmes que celles de l'acide chlorhydrique; on remarque cependant les deux différences suivantes :

1° La solution de l'acide bromhydrique exposée à l'air se colore en mettant un peu de brome en liberté sans cependant que la décomposition continue. Rien de tel ne se produit avec l'acide chlorhydrique.

2° Sous l'influence du chlore l'acide bromhydrique met du brome en liberté en même temps que de l'acide chlorhydrique prend naissance.

Acide iodhydrique. On prépare cet acide en décomposant l'iodure de phosphore par l'eau. Pour que l'iodure de phosphore se produise et se détruise dans la même opération, on chauffe dans une cornue un mélange d'iode de phosphore et d'une petite quantité d'eau.

L'acide iodhydrique peut encore être obtenu en solution par la décomposition de l'acide sulfhydrique sous l'influence de l'iode.

$$\underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{2.\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big)} + \underset{\text{IODE.}}{2.\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{4.\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{SOUFRE.}}{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}}$$

On ne peut pas le préparer par synthèse directe, attendu que l'iode et l'hydrogène libre ne réagissent l'un sur l'autre dans aucune condition.

Les caractères qui distinguent l'acide iodhydrique des deux acides précédents sont les suivants :

1° Au contact de l'air la solution d'acide iodhydrique éprouve une décomposition continue, il se forme de l'eau et de l'iode libre.

$$4\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

ACIDE IODHYDRIQUE. OXYGÈNE. EAU. IODE.

Ce métalloïde se dissout d'abord en colorant en brun la liqueur. La quantité d'acide iodhydrique que cette liqueur renferme diminuant sans cesse et celle de l'iode libre augmentant, ce dernier corps finit par ne plus pouvoir rester en dissolution, et se dépose alors en cristaux très-volumineux.

2° L'acide iodhydrique est décomposé par le chlore et le brome qui, l'un et l'autre, mettent l'iode en liberté.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}$$

ACIDE IODHYDRIQUE. BROME. ACIDE BROMHYDRIQUE. IODE.

Au contraire, si l'on fait agir l'acide iodhydrique sur du bromure ou sur du chlorure d'argent il se produit des acides bromhydrique ou chlorhydrique et de l'iodure d'argent.

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE D'ARGENT. ACIDE IODHYDRIQUE. IODURE D'ARGENT. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

3° L'acide iodhydrique est décomposé par le mercure avec formation d'iodure de mercure et d'hydrogène libre.

$$2\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right) + Hg'' + \left.\begin{matrix}Hg''\\I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

ACIDE IODHYDRIQUE. MERCURE. BIIODURE DE MERCURE. HYDROGÈNE.

Cette propriété est cause qu'on ne peut recueillir le gaz acide iodhydrique sur le mercure, et comme d'ailleurs sa grande solubilité s'oppose à ce qu'on le recueille sur l'eau, on est obligé d'employer *pour l'obtenir* sec le même procédé que pour le chlore. Sa densité *fort élevée lui permet*, en effet, de déplacer l'air directement.

Ne pouvant recueillir l'acide iodhydrique sur le mercure, on ne peut pas l'analyser; seulement on constate que si de sa densité l'on retranche la demi-densité de l'hydrogène, il reste un nombre sensiblement égal à la demi-densité de la vapeur d'iode; de plus cet acide obéit au même système général de réactions que les acides chlorhydrique et bromhydrique, comme eux il est donc formé d'un demi-volume d'hydrogène uni sans condensation à un demi-volume de vapeur d'iode.

Acide fluorhydrique. Ce composé se prépare par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium.

$$\left.\begin{matrix} Ca'' \\ Fl^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Fl \end{matrix}\right\}\right)$$

FLUORURE DE CALCIUM. ACIDE SULFURIQUE. SULFATE DE CHAUX. ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Le produit ainsi préparé est liquide à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride phosphorique, on absorbe l'eau qu'il renferme et l'on obtient l'acide fluorhydrique à l'état gazeux comme ses deux congénères. L'acide fluorhydrique présente une stabilité bien supérieure à celle de l'acide chlorhydrique. Il attaque le verre, propriété qui peut être utilisée à graver sur ce corps; enfin, en réagissant sur l'oxyde d'argent, l'acide fluorhydrique donne naissance à un fluorure d'argent soluble.

L'acide fluorhydrique est un poison énergique; il suffit d'en laisser tomber quelques gouttes sur la peau pour produire une brûlure longue à guérir et qui s'accompagne de fièvre.

Ces diverses propriétés distinguent l'acide fluorhydrique des trois hydracides précédents dont tous ses autres caractères le rapprochent.

Cette analogie suffit pour faire donner à cet acide la formule $\left.\begin{matrix} H \\ Fl \end{matrix}\right\}$, bien que, le fluor n'étant pas connu, on n'en puisse faire une analyse sûre, et bien que la facilité avec laquelle il attaque le verre, ait empêché de déterminer sa densité de vapeur et par suite son poids moléculaire.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES

Il y a peu de choses à dire sur ces corps au point de vue général, c'est-à-dire au point de vue de la théorie générale des combinaisons

auxquelles ils peuvent donner naissance. En effet, chacun d'eux ayant une capacité de saturation égale à 1 ne peut se combiner qu'à un seul atome d'un autre corps monoatomique; de là un nombre de combinaisons fort limité.

Le trichlorure d'iode ICl^3 paraît faire exception à cette loi. Mais comme ce corps ne fait pas nettement la double décomposition en présence des bases, il y a lieu de supposer qu'il résulte de l'union d'une molécule de chlore $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ avec une molécule de protochlorure d'iode $\left.\begin{matrix}I\\Cl\end{matrix}\right\}$. Le chlore y serait uni au protochlorure comme l'eau de cristallisation l'est aux diverses substances qui entrent dans les cristaux hydratés. Le perchlorure d'iode s'écrira dans cette hypothèse

$$\left.\begin{matrix}I\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

DEUXIÈME FAMILLE (MÉTALLOIDES BIATOMIQUES)

—

OXYGÈNE $\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 16 ; Poids moléculaire = 32.

On peut préparer l'oxygène de plusieurs manières différentes :

1° On chauffe le protoxyde de mercure qui se scinde en oxygène et en mercure.

$$\underset{\text{PROTOXYDE DE MERCURE.}}{2\ Hg\Theta} = \underset{\text{MERCURE.}}{2\ Hg} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}}$$

La flamme d'une lampe à alcool suffit pour cette opération.

2° On calcine au rouge du bioxyde de manganèse dans une cornue de grès. Cet oxyde perd alors le tiers de son oxygène.

$$\underset{\text{PROTOXYDE DE MANGANÈSE.}}{3\ Mn\Theta^2} = \underset{\text{OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE.}}{Mn^3\Theta^4} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}}$$

Comme le bioxyde de manganèse contient toujours un peu de car-

bonate du même métal, l'oxygène que l'on produit ainsi est accompagné d'anhydride carbonique. Pour l'en débarrasser on lui fait traverser, avant de le recueillir, un flacon à trois tubulures disposé comme dans l'appareil de Woulf, et contenant une dissolution de potasse.

3° On chauffe fort légèrement le bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique; il se forme du sulfate de manganèse au minimum et de l'eau, et la moitié de l'oxygène que renfermait le bioxyde se dégage.

$$2\ MnO^2 + 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}\ O^2\right) = 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\Mn\end{matrix}\Big\}\ O^2\right)$$

BIOXYDE DE MANGANÈSE. ACIDE SULFURIQUE. SULFATE DE MANGANÈSE.

$$+\ 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\ O\right) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}$$

EAU. OXYGÈNE.

Le carbonate de manganèse perdant à froid par l'action de l'acide sulfurique tout l'anhydride carbonique qu'il est capable de dégager, il suffit d'abandonner le mélange précédent à lui-même pendant quelque temps, avant de le chauffer, pour que l'oxygène que l'on recueille soit à peu près pur.

4° On chauffe le chlorate de potasse, il se dégage de l'oxygène et il reste du chlorure de potassium.

$$2\left(\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\Big\}\ O\right) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}\right)$$

CHLORATE DE POTASSE. CHLORURE DE POTASSIUM. OXYGÈNE.

On favorise beaucoup cette réaction en mêlant au chlorate de potasse une petite quantité d'oxyde de cuivre, de sesquioxyde de fer ou de bioxyde de manganèse. Ces oxydes agissent alors par contact et sans prendre part à la réaction.

5° On chauffe le bichromate de potasse avec de l'acide sulfurique à une douce chaleur; l'oxygène prend *naissance* en même temps qu'il

se produit de l'eau, du sulfate de chrome au maximum et du sulfate de potasse.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\ CrO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^3\right) + 8\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) = 2\left[\left.\begin{matrix}(Cr^2)^{VI}\\ (SO^{2''})^3\end{matrix}\right\}O^6\right]$$

BICHROMATE DE POTASSE. — ACIDE SULFURIQUE. — SULFATE DE CHROME AU MAXIMUM.

$$+ \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 8\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}\right)$$

SULFATE DE POTASSE. — EAU. — OXYGÈNE.

6° On chauffe la baryte au rouge sombre dans un courant d'air sec, elle absorbe de l'oxygène et se transforme en bioxyde de baryum.

$$2\ BaO + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\} = 2\ BaO^2$$

BARYTE. — OXYGÈNE. — BIOXYDE DE BARYUM.

On arrête ensuite le courant d'air et l'on porte la température au rouge vif. Le bioxyde de baryum se détruit alors avec production d'oxygène et régénération de baryte.

$$2\ BaO^2 = 2\ BaO + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}$$

BIOXYDE DE BARYUM. — BARYTE. — OXYGÈNE.

Avec la même quantité de baryte on peut retirer de l'air une grande quantité d'oxygène. Cet oxyde ne peut cependant pas servir indéfiniment ; au bout d'un certain temps il cesse d'être apte à absorber l'oxygène de l'air à cause d'une espèce de vitrification qui se produit à sa surface.

7° On décompose l'eau par la pile, il faut avoir soin d'aciduler le liquide avec un peu d'acide sulfurique, afin de le rendre meilleur conducteur de l'électricité. Les électrodes doivent être en platine ; sinon ils s'oxyderaient et l'oxygène ne se dégagerait pas. On recueille l'oxygène au pôle positif.

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}$$

EAU. — HYDROGÈNE. — OXYGÈNE.

8° On peut obtenir de l'oxygène en décomposant l'eau oxygénée par certains corps qui exercent sur elle une action catalytique, la poudre d'argent par exemple; il se dégage de l'oxygène et il reste de l'eau.

$$2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta^2\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\Big\}$$

EAU OXYGÉNÉE. EAU. OXYGÈNE.

Lorsqu'on veut faire agir l'oxygène naissant sur d'autres substances, on choisit de préférence à tout autre les procédés de préparation par l'acide sulfurique mêlé au bichromate de potasse ou au bioxyde de manganèse. Lorsqu'on veut, au contraire, recueillir l'oxygène libre on préfère l'obtenir du chlorate de potasse.

L'oxygène est gazeux à toutes les températures et sous toutes les pressions que nous pouvons produire, sa densité est de 1.105; l'eau en dissout 0,046 de son volume, il n'a ni odeur ni saveur, ni couleur. L'oxygène est le seul corps qui entretienne la combustion des substances organiques, si l'on y plonge une allumette ou une bougie présentant encore quelques points en ignition, ces corps s'y rallument et y brûlent avec un vif éclat.

Le soufre et le phosphore brûlent également dans l'oxygène avec un éclat extraordinaire. Il en est de même du fer, une lame de ce métal roulée en spirale, à laquelle on attache un morceau d'amadou allumé, prend feu lorsqu'on la plonge dans l'oxygène pur. La chaleur dégagée est telle que l'oxyde de fer produit vient s'incruster dans le verre du flacon où l'on fait l'expérience, même après avoir traversé une couche d'eau de quelques centimètres.

Nous avons déjà vu que l'oxygène se combine à l'hydrogène avec explosion, soit lorsqu'on met le feu au mélange des deux gaz, soit lorsqu'on met le mélange en contact avec l'éponge de platine.

L'oxygène a aussi une grande affinité pour le carbone ; parmi les métaux, le césium, le rubidium, le potassium, le sodium et le lithium, sont ceux auxquels il se combine avec le plus d'énergie.

L'oxygène est le seul gaz qui puisse entretenir la respiration, s'il était pur cette fonction serait même trop active, et il en résulterait des inflammations de l'appareil respiratoire. Ce gaz entre dans la composition de l'air atmosphérique pour environ $\frac{1}{5}$.

États allotropiques. — Dégagé au moyen de la pile et à une

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE

Eau $H^2O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$. — L'eau a été considérée comme un corps simple jusqu'à la fin du siècle dernier. Cavendish, le premier, observa que cette substance se forme par la combustion de l'hydrogène et déduisit hypothétiquement de cette expérience la composition de l'eau. Lavoisier vérifia bientôt cette conjecture. Il fit passer de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge et contenant de la tournure de fer; il constata que, dans ce cas, une décomposition a lieu, et que de l'oxygène reste fixé sur le fer dont le poids augmente, tandis que de l'hydrogène se dégage. Ce n'est que plus tard que la composition quantitative de l'eau a été déterminée exactement.

Cette détermination peut se faire soit par voie analytique, soit par voie synthétique.

Par voie analytique. On place de l'eau dans un vase de verre A (*fig.* 17) dont le fond est percé de deux trous. Dans ces deux trous

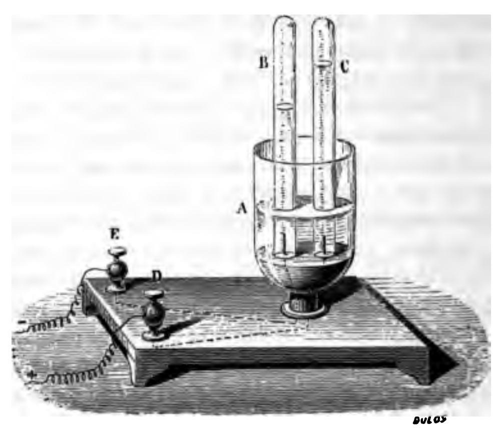


Fig. 18.

sont mastiqués deux fils de platine; au-dessus de la portion de chacun de ces fils qui se trouve dans le verre, on renverse une éprouvette à gaz graduée et pleine d'eau B et C. On met ensuite les

extrémités des fils D et E en communication avec les pôles opposés d'une pile. On voit aussitôt des bulles de gaz prendre naissance à la surface des fils et se rendre dans les éprouvettes. Si après un certain temps on mesure les volumes des gaz produits. On constate que le gaz développé au pôle positif occupe un volume moitié moindre que celui qui s'est développé au pôle négatif; on constate de plus que le premier de ces gaz est de l'oxygène pur, et le second de l'hydrogène pur. Pour faciliter cette expérience on acidule toujours avec un peu d'acide sulfurique l'eau du voltamètre (c'est le nom de l'appareil que nous venons de décrire) afin de la rendre plus conductrice.

L'eau est donc formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène. Comme en ajoutant :

A la double densité de l'hydrogène.	0,1384
la densité de l'oxygène.	1,105
on obtient le nombre.	1,2434

qui représente à très-peu près le double de la densité de vapeur de l'eau 0,622; on conclut que les deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène sont condensés en deux volumes.

Connaissant la densité de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau, on peut facilement transformer en poids par le calcul les nombres précédents.

Par voie synthétique. On peut opérer à l'aide de l'eudiomètre ou par le procédé de M. Dumas.

Procédé eudiométrique. On nomme eudiomètre une cloche de verre fort épais (*fig.* 18), percée à sa partie supérieure de deux trous, dans lesquels sont mastiquées deux tiges de fer, terminées chacune par une petite boule à ses deux extrémités. Les deux boules internes C et D se touchent presque. Quant aux boules extérieures, l'une est libre B, l'autre A est munie d'une chaîne métallique A F, qui est plus longue que l'eudiomètre. Enfin, à la partie inférieure de la cloche, se trouve une armature de fer, sur laquelle vient s'ajuster à volonté un obturateur mobile du même métal E, percé d'un pertuis très-étroit au centre.

S'agit-il de déterminer la composition de l'eau à l'aide de cet instrument, on y introduit un volume mesuré d'hydrogène, soit 4^{cc} et un

volume également mesuré d'oxygène que nous supposerons aussi égal à 4^{cc}. Cela fait, l'eudiomètre étant obturé à sa partie inférieure par la pièce métallique dont nous avons parlé et étant placé dans une cuve à mercure, on fait plonger la chaîne A F dans le mercure et l'on approche de la boule B un électrophore chargé. Une étincelle part entre cette boule et l'électrophore, et une autre entre les deux boules intérieures C et D. Cette dernière étincelle détermine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

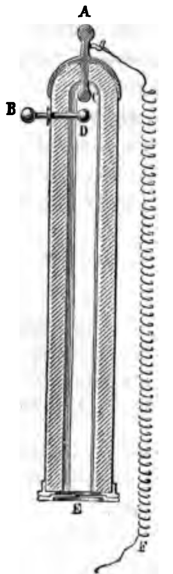


Fig. 19.

Après l'explosion on transvase le gaz restant dans une éprouvette graduée où on le mesure. Dans les conditions que nous avons supposées il resterait $2^{c.c.}$ d'oxygène pur; l'oxygène disparu occupait donc $2^{c.c.}$, et l'hydrogène $4^{c.c.}$; par conséquent l'eau formée se compose de deux volumes d'oxygène et de quatre volumes d'hydrogène, ou, en réduisant le rapport à sa plus simple expression, de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

PROCÉDÉ DE M. DUMAS. M. Dumas a imaginé un procédé dans lequel l'emploi de la balance est substitué aux mesures volumétriques. Son appareil se compose de trois parties : la première est destinée à produire et à purifier l'hydrogène ; la seconde à exécuter la synthèse de l'eau, et la troisième à recueillir l'eau qui se forme dans la seconde.

L'hydrogène se produit comme à l'ordinaire dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 19) *a* au moyen de l'acide sulfurique et du zinc du commerce. On lui fait traverser : 1° deux tubes en U, *bb*, contenant du sulfate d'argent; ce sel est destiné à absorber les composés phosphorés et arséniés que contient l'hydrogène et qui sont dus aux impuretés du zinc; 2° un tube *c* contenant de l'acétate de plomb; ce corps absorbe les dernières traces d'hydrogène sulfuré provenant de la même source; 3° deux tubes *dd* pleins de potasse; cette base absorbe une huile qui provient encore de l'impureté du zinc, ainsi que des traces d'acide acétique en vapeurs résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétate de plomb; 4° deux tubes en U, *ee*,

pleins d'anhydride phosphorique pour dessécher les gaz ; 5° un petit tube plein de pierre-ponce imbibée d'acide sulfurique que l'on pèse avant et après l'opération ; ce tube doit conserver un poids invariable et indiquer de la sorte que rien ne s'est fixé dans son intérieur, et que, par conséquent, le gaz était sec. Ce tube porte le nom de tube témoin.

L'hydrogène pur passe ensuite dans la deuxième partie de l'appareil, constituée par un ballon en verre à deux tubulures B, dans lequel on a placé de l'oxyde de cuivre bien sec.

En sortant de ce ballon le gaz se rend dans la troisième partie de l'appareil. Cette troisième partie se compose : α d'un ballon à deux tubulures C, β de deux tubes en U pleins de pierre-ponce humectée d'acide sulfurique *gg*, γ d'un petit tube témoin analogue aux deux précédents.

Lorsqu'on veut faire usage de cet appareil on pèse le ballon *b* après

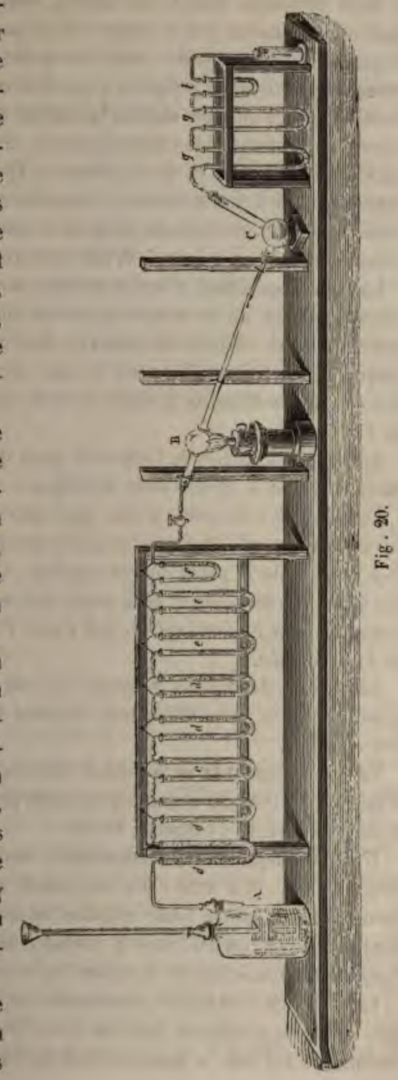


Fig. 20.

y avoir introduit l'oxyde de cuivre, soit P son poids, on pèse également le ballon c et les deux tubes à ponce sulfurique gg, soit p' la somme de leurs poids; puis on monte l'appareil et l'on y fait passer de l'hydrogène jusqu'à ce que l'air en ait été complétement expulsé, après quoi on chauffe le ballon qui renferme l'oxyde de cuivre en continuant le courant gazeux. Sous les influences simultanées de la chaleur et de l'hydrogène, l'oxyde de cuivre perd son oxygène, et de l'eau se forme. Cette eau en vapeur se rend dans le ballon c où elle se condense en partie, puis dans les tubes gg, qui retiennent tout ce qui ne s'est pas condensé.

Lorsque l'opération a suffisamment duré on arrête le courant d'hydrogène et on le remplace par un courant d'air, après avoir toutefois laissé refroidir le ballon b; l'air remplit ainsi de nouveau l'appareil, condition nécessaire si l'on veut éviter dans les pesées une erreur résultant de la différence de densité de l'hydrogène et de l'air.

Les diverses parties de l'appareil étant démontées on pèse, d'une part, le ballon b, et de l'autre le ballon c et les tubes gg.

Le ballon b a un poids p plus petit que son poids P d'avant l'expérience à cause de la perte d'oxygène que l'oxyde de cuivre a subie. $P-p$ représente le poids de cet oxygène. L'ensemble du ballon c et des tubes gg a un poids P' plus grand que son poids p' d'avant l'expérience à cause de l'eau qui s'y est fixée. $P'-p'$ représente le poids de l'eau formée.

Enfin, en retranchant du poids de l'eau $P'-p'$ le poids de l'oxygène $P-p$ on a, pour différence, le poids de l'hydrogène que cette eau contient.

En transformant la composition trouvée en centièmes, au moyen d'une proportion on reconnaît que 100 parties d'eau renferment: hydrogène, 11,11 ; oxygène, 88,89.

L'eau est liquide à la température ordinaire, à 0° elle prend l'état solide, et à 100° elle se réduit en vapeur. Si l'eau est bien protégée contre toute agitation on peut la refroidir à — 12° sans qu'elle se congèle, mais la moindre secousse détermine alors la congélation immédiate de la masse, et la température remonte à 0°.

La glace est cristallisée, seulement ses cristaux sont si enchevêtrés qu'ils apparaissent sous la forme d'une masse transparente continue. C'est sur la neige surtout qu'on peut étudier leur forme

qui est celle de prismes groupés en étoiles appartenant au quatrième système.

L'eau liquide présente un maximum de densité à 4°, c'est à cette température que l'on considère sa densité comme étant égale à 1. La densité de la glace est de 0,94, et la densité de la vapeur d'eau de 0,6234.

L'eau pure n'a ni goût ni odeur ni saveur, elle jouit de propriétés dissolvantes très-étendues; cette propriété ne s'étend cependant pas aux substances grasses ni en général aux substances organiques très-hydrogénées et très-carbonées.

L'eau se combine directement aux anhydrides acides pour former des acides, et aux anhydrides basiques pour former des bases, lorsque les acides ou les bases qui peuvent prendre naissance ont une atomicité paire; quand, au contraire, leur atomicité est impaire ils se produisent encore, mais par double décomposition et non par combinaison directe.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SULFURIQUE.}}{SO^3} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}.$$

$$\underset{\text{OXYDE ANHYDRE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}$$

L'eau des lacs, des rivières et des mers n'est pas pure. Pour la purifier le moyen le plus sûr est de la distiller. La distillation se fait dans des appareils qui portent le nom d'alambics; ces appareils se composent de trois parties : l'une ou l'eau se réduit en vapeurs (cucurbite), l'autre où la vapeur se condense (réfrigérant), et la troisième qui sert à faire communiquer les deux autres. Cette troisième partie peut avoir la forme d'un chapiteau ou être seulement constituée par un long tube recourbé.

Dans les pays froids on peut, à défaut d'alambics, utiliser la congélation. Lorsqu'on fait congeler en partie seulement une masse d'eau impure, les impuretés s'accumulent dans la portion de l'eau restée liquide, et la glace est à peu près pure.

Pour être bonne à l'alimentation l'eau doit être aérée et ne doit

contenir que peu de sels dissous et pas de matières organiques en quantité appréciable; l'eau qui contient une proportion un peu forte de sels calcaires rend la digestion difficile, et celle qui renferme des substances organiques a des propriétés septiques qui en rendent l'emploi dangereux.

Les eaux naturelles contiennent quelquefois assez de substances en dissolution pour qu'on puisse les utiliser en médecine, on les nomme alors eaux minérales.

Eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \Theta^2$. — L'eau oxygénée s'obtient par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum.

$$\underset{\text{BIOXYDE DE BARYUM.}}{Ba''\Theta^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{EAU OXYGÉNÉE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \Theta^2} + \underset{\text{CHLORURE DE BARYUM.}}{\left.\begin{matrix}Ba''\\Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

L'eau oxygénée est très-instable, elle se décompose en eau et en oxygène sous l'influence de la chaleur; en outre, elle donne lieu à trois ordres de réactions curieuses.

Certains corps la décomposent en oxygène et en eau par action catalytique sans prendre eux-mêmes part à la réaction; tels sont l'argent métallique en poudre, le platine en poudre, etc.

D'autres corps décomposent encore l'eau oxygénée, mais s'oxydent à ses dépens. Tels sont l'oxyde de zinc, l'oxyde de strontium, etc.; enfin, une troisième classe de corps, en tête desquels il faut citer l'oxyde d'argent, ont la propriété de perdre leur oxygène sous l'influence de l'eau oxygénée, pendant que l'eau oxygénée se réduit également.

$$\underset{\text{EAU OXYGÉNÉE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \Theta^2} + \underset{\text{OXYDE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} \Theta} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \Theta} + \underset{\text{ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}}$$

SOUFRE

Poids atomique = 32; Poids moléculaire = 64.

Le soufre se retire de certains terrains volcaniques où il existe à l'état naissant. Il nous vient de Sicile. Il y en a des mines ailleurs, mais elles ne sont pas exploitées.

En Sicile on sépare le soufre de la terre, soit en le fondant si le minerai est assez riche, soit en le distillant si le minerai est pauvre. En France on raffine le soufre par une seconde distillation. Cette distillation s'exécute dans une chaudière qui communique avec une grande chambre en maçonnerie. La chaudière est disposée de manière qu'on puisse y introduire de nouvelles quantités de soufre sans arrêter l'opération. Si l'on opère avec assez de rapidité pour distiller 1800 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, les parois de la chambre s'échauffent assez pour que le soufre y conserve l'état liquide. En le retirant on le coule dans des moules de bois et on le livre au commerce sous la forme de bâtons. Si, au contraire, on conduit l'opération avec assez de lenteur pour que le poids de soufre distillé en vingt-quatre heures ne dépasse pas 300 kilog, le métalloïde se solidifie dans la chambre même, et comme l'air s'interpose entre ses molécules au moment de la solidification; il se sublime sous la forme d'une poussière fort ténue connue sous le nom de fleur de soufre.

Le soufre est jaune, solide à la température ordinaire, fusible à 114°, et volatil à 440°. Il ne présente ni odeur ni saveur; sa densité est égale à 2,08, sa densité de vapeur est représentée par le nombre 6,666 à 500°, et par le nombre 2,222 à 1000°.

L'eau ne dissout pas le soufre, l'alcool et l'éther le dissolvent peu; son vrai dissolvant est le sulfure de carbone.

Par évaporation de sa solution dans le sulfure de carbone, on obtient le soufre cristallisé en octaèdes du quatrième système; c'est sous cette forme qu'on le trouve dans la nature. Par voie de fusion il cristallise en prismes du cinquième système.

A la température ordinaire les cristaux prismatiques tombent en poussière, et cette poussière apparait au microscope comme formée de petits octaèdres. Aux *environs de 114°* le contraire a lieu; ce sont

les cristaux octaédriques qui deviennent prismatiques. Ces deux faits démontrent que les différences de formes cristallines qu'on remarque dans le soufre tiennent à la température où la cristallisation s'est opérée.

Nous avons dit que le soufre fond à 114°, il constitue alors un liquide jaune et très-fluide; à 140° sa couleur se fonce, à 160° il devient brun et visqueux, à 230° sa viscosité est telle qu'on peut retourner le vase qui le contient sans qu'il coule; au-dessus de 230° il reprend sa fluidité, mais conserve sa couleur brune jusqu'à 440°, où il entre en ébullition.

Si l'on refroidit brusquement du soufre chauffé à une température voisine de celle où il bout, ce métalloïde reste mou après complet refroidissement. Le soufre mou reprend, du reste, peu à peu sa consistance, et on peut la lui rendre d'une manière immédiate en le chauffant à 96° environ. M. Regnault, à qui l'on doit la connaissance de ce fait, a de plus constaté que le passage du soufre de l'état mou à l'état dur, s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur.

Le soufre est combustible, il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre en répandant l'odeur de l'anhydride sulfureux, odeur connue de tous.

Il se combine aussi très-facilement au chlore, et il a une affinité telle pour le phosphore qu'à moins d'opérer sous l'eau, on ne peut chauffer un mélange de ces deux corps sans avoir à redouter une explosion.

Presque tous les métaux, le carbone, et, en général, les corps avides d'oxygène ont de l'affinité pour le soufre. Il faut noter cependant que l'hydrogène ne se combine avec ce métalloïde qu'au rouge et avec difficulté.

Lorsqu'on chauffe le soufre à une haute température, et qu'on le refroidit brusquement, nous avons vu qu'il reste mou. Si on le trempe ainsi sept fois de suite, il acquiert une couleur brune qu'il conserve même à l'état solide. Traité par le sulfure de carbone, il laisse alors un résidu rougeâtre qui n'est autre que du soufre sous un état allotropique particulier. Ainsi modifié le soufre est insoluble dans tous les dissolvants. Il revient à l'état ordinaire lorsqu'on le chauffe à 100°, ou qu'on le met en contact avec l'acide *sulfhydrique*, ou les sulfures alcalins. Il acquiert, au contraire, une sta-

bilité plus grande lorsqu'on fait agir sur lui le chlorure de soufre.

En décomposant le chlorure de soufre par l'eau on obtient le même soufre insoluble, mais sous une modification plus stable. Lorsqu'on décompose les polysulfures par les acides on obtient, au contraire, du soufre cristallisable. M. Berthelot avait cru pouvoir induire de ces faits que le soufre rentre à l'état amorphe dans les composés où il est électropositif, et à l'état cristallisable dans les composés où il est électronégatif. Mais M. Cloez a fait voir que d'un même composé, le chlorure de soufre, on peut retirer, au moyen de l'eau, soit du soufre soluble, soit du soufre insoluble, selon la rapidité de la réaction. Cette expérience, et quelques autres également fort importantes que l'on doit à cet habile chimiste, ont ruiné l'opinion précédente.

M. Berthelot pense que lorsque le soufre fondu est chauffé à 440°, il est modifié en totalité, et que si, par la trempe, on n'obtient jamais tout le soufre à l'état insoluble, cela tient à une modification inverse qui se produit pendant le refroidissement. De fait il a remarqué : 1° que plus le refroidissement est brusque, plus la proportion de soufre insoluble qu'on obtient est considérable ; 2° qu'en mêlant à l'eau certains corps comme l'acide azotique, qui ont la propriété de rendre stable le soufre insoluble, on n'obtient presque plus de soufre cristallisable.

Le soufre chauffé à 440° étant d'après cela, dans sa modification, insoluble, il est probable qu'à 500°, c'est-à-dire à une température voisine, de 440°, il existe au même état. Comme à 500° la densité de vapeur du soufre est 6,666, ce qui donne 96 pour poids moléculaire de ce corps et $\left.\begin{matrix} S^3 \\ S^3 \end{matrix}\right\}$ pour sa formule, on peut conclure qu'il existe deux variétés de soufre : le soufre cristallisable, dont le poids moléculaire est 32, et qui répond à la formule $\left.\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}\right\}$, et le soufre insoluble, dont le poids moléculaire est 96, et qui répond à la formule $\left.\begin{matrix} S^3 \\ S^3 \end{matrix}\right\}$.

Le soufre est employé en médecine, soit à l'état métalloïdique, soit à l'état de combinaison. Il est parasiticide, et c'est même là sa propriété la plus utilisée. On se sert aussi de quelques sulfures solubles pour exciter les fonctions de la peau.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

—

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE

Acide sulfhydrique $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ (HYDROGÈNE SULFURÉ).— On prépare l'acide sulfhydrique en faisant agir à froid l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer, ou en traitant à chaud le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique.

$$1^\circ \quad \underset{\text{SULFURE DE FER.}}{FeS} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{SULFATE DE FER.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Fe^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}.$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{SULFURE D'ANTIMOINE.}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{TRICHLORURE D'ANTIMOINE.}}{2SbCl^3} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)}$$

L'acide sulfhydrique est gazeux à la température ordinaire. Une pression de 17 à 18 atmosphères suffit pour le liquéfier. Sa densité, à l'état de gaz, est 1,1912, et à l'état liquide de 0,9 ; l'eau en dissout environ trois fois son volume.

L'acide sulfhydrique est un acide faible qui colore à peine en rouge vineux la teinture de tournesol.

Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante et donne naissance à de l'eau et à de l'anhydride sulfureux.

$$\underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{2\,SO^2}.$$

Exposée à l'air, la solution aqueuse de l'hydrogène sulfuré se décompose Le soufre est déplacé par l'oxygène, et se dépose en flocons blancs.

$$\underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{SOUFRE.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}}$$

Au contact des corps poreux, cette même solution absorbe de l'oxygène et donne de l'acide sulfurique.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

ACIDE SULFHYDRIQUE. OXYGÈNE. ACIDE SULFURIQUE.

On a observé que les étoffes trempées dans les solutions d'acide sulfhydrique finissent par tomber en lambeaux. C'est à l'action corrosive de l'acide sulfurique qui prend naissance que l'on doit attribuer cet effet.

L'hydrogène sulfuré est décomposé par le chlore, le brome et l'iode avec dépôt de soufre et formation d'un composé hydrogéné du métalloïde employé.

L'acide sulfhydrique précipite en noir les sels de plomb solubles; il se produit du sulfure de ce métal et un acide correspondant au sel employé.

$$Pb'' R'' + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = Pb''S + R''H^2.$$

SEL DE PLOMB. ACIDE SULFHYDRIQUE. SULFURE DE PLOMB. ACIDE CORRESPONDANT AU SEL DE PLOMB.

L'acide sulfhydrique a une odeur d'œuf pourri très-désagréable. Il est fort vénéneux lorsqu'on le respire, mais on peut boire sans danger de grandes quantités de sa solution dans l'eau. On ne l'emploie guère en médecine, à moins que ce ne soit comme élément de certaines eaux minérales.

On analyse l'hydrogène sulfuré par un moyen analogue à celui qu'on emploie pour analyser l'acide chlorhydrique. Toutefois, au lieu de sodium, on place un morceau d'étain dans la cloche courbe. Le sodium, en effet, ne se substituerait qu'à la moitié de l'hydrogène de cet acide.

On reconnaît ainsi que l'hydrogène sulfuré renferme un volume d'hydrogène égal au sien.

Or, si de la densité de l'acide sulfhydrique. . . .	1,1912
on retranche la densité de l'hydrogène.	0,0692
il reste.	1,1220

qui est sensiblement égal à la demi-densité de la vapeur de soufre à 1000°. Deux volumes d'acide sulfhydrique renferment, par consé-

quent, un volume de vapeur de soufre, et deux volumes d'hydrogène condensés en deux volumes.

De cette composition en volumes on peut passer à la composition en poids ; on a, en effet :

1° 1,1912 : 0,0692 :: 100 : x, d'où $x = \frac{6,92}{1,1912} = 5,809$

2° 1,1912 : 1,122 :: 100 : x, d'où $x = \frac{112,2}{1,1912} = 94,191$

100 parties d'acide sulfhydrique contiennent donc :

Soufre.	94,191
Hydrogène.	5,809
	100,000

Bisulfure d'hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$. — Le bisulfure d'hydrogène s'obtient en versant goutte à goutte une solution de bisulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique.

$$Ca''S^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2.$$

BISULFURE DE CALCIUM. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE CALCIUM. — BISULFURE D'HYDROGÈNE.

Si l'on renversait l'opération, c'est-à-dire si l'on faisait tomber l'acide chlorhydrique dans la solution du bisulfure de calcium, le bisulfure d'hydrogène se trouvant, au moment de sa formation, en contact avec un excès de sulfure de calcium, se décomposerait, et l'on n'obtiendrait que de l'acide sulfhydrique et du soufre. Le bisulfure d'hydrogène a des propriétés analogues à celles de l'eau oxygénée.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE

Anhydride sulfureux SO^2. — On prépare ce corps, soit en brûlant du soufre dans l'oxygène, soit en chauffant ce métalloïde avec un composé oxygéné peu stable comme le bioxyde de manganèse, soit en désoxydant l'acide sulfurique au moyen du mercure ou du cuivre, à chaud.

$$2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + Cu'' = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + SO^2.$$

ACIDE SULFURIQUE. — CUIVRE. — SULFATE DE CUIVRE. — EAU. — ANHYDRIDE SULFUREUX

L'anhydride sulfureux est gazeux ; il se liquéfie à — 10° ; son ébullition fait descendre le thermomètre jusqu'à — 60°.

A l'état gazeux ce composé a pour densité 2,247; l'eau en dissout 50 fois son volume ; cette solution, abandonnée à l'air, finit par contenir de l'acide sulfurique.

La solution d'anhydride sulfureux convenablement refroidie dépose des combinaisons cristallines. Trois ont été décrites ; elles ont pour formule : $S\Theta^2 + 14H^2\Theta$; $S\Theta^2 + 9H^2\Theta$; $S\Theta^2 + H^2\Theta$. Cette dernière pourrait être considérée comme l'acide sulfureux normal et être écrite $\left.\begin{matrix} S\Theta'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$. Il est cependant plus probable que l'eau y fonctionne comme eau de cristallisation.

L'anhydride sulfureux est incolore, son odeur est piquante; respiré, il excite la toux, mais ne présente aucun danger, à moins qu'il ne soit très-abondant.

Il ne brûle pas et n'entretient pas lo combustion, mais il se combine directement à l'oxygène en présence de la mousse de platine, en donnant naissance à de l'anhydride sulfurique.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{2\,S\Theta^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ANHYDRIDE SULFURIQUE.}}{2\,S\Theta^3.}$$

L'anhydride sulfureux et l'acide sulfhydrique se décomposent réciproquement avec formation d'eau et d'acide pentathionique et dépôt de soufre.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{10S\Theta^2} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{10\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} S\right)} = \underset{\text{EAU.}}{8\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} \Theta\right)} + \underset{\text{SOUFRE.}}{5.\left(\left.\begin{matrix}S \\ S\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ACIDE PENTATHIONIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}S^5\Theta^4 \\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2\right)}$$

L'anhydride sulfureux est un puissant réducteur, il enlève l'oxygène aux substances qui sont faiblement unies à ce corps. En présence de l'eau il peut aussi priver les composés chlorés, bromés ou iodés, du chlore, du brome et de l'iode qu'ils renferment. L'eau intervient dans ce cas; son oxygène oxyde l'anhydride sulfureux, tandis que son hydrogène s'unit au chlore, au brome ou à l'iode pour former un hydracide.

L'anhydride sulfureux décolore les substances végétales, mais il ne les altère pas profondément. Il suffit de traiter par une base les

corps ainsi décolorés pour faire reparaître sinon leur couleur primitive, du moins la nuance que celle-ci aurait prise au contact de la base employée. Cette propriété décolorante est utilisée dans les arts pour le blanchiment des chapeaux de paille.

A la lumière directe du soleil, l'anhydride sulfureux se combine à son volume de chlore, et le volume du mélange gazeux diminue de moitié. Le composé qui prend naissance a pour formule SO^2Cl^2. On l'appelait autrefois acide chlorosulfurique. Aujourd'hui on le nomme chlorure de sulfuryle. Ce dernier nom rappelle la propriété que possède ce chlorure de se changer, en présence de l'eau, en acides chlorhydrique et sulfurique.

$$\underset{\text{CHLORURE DE SULFURYLE.}}{SO^2Cl^2} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

L'iode, en agissant sur l'anhydride sulfureux, engendre un composé semblable SO^2I^2 qui jouit de propriétés analogues.

Pour déterminer la composition de l'anhydride sulfureux, on fait brûler un excès de soufre dans un volume connu d'oxygène jusqu'à ce que tout ce dernier gaz étant consommé, la combustion s'arrête. On observe alors que l'anhydride sulfureux qui s'est formé occupe le même volume que l'oxygène qui a servi à la combustion.

Or, si de la densité de l'anhydride sulfureux. . . .	2,247
on retranche la densité de l'oxygène.	1,105
il reste.	1,142

nombre qui représente sensiblement la demi-densité de la vapeur de soufre à 1000°.

Deux volumes d'anhydride sulfureux contiennent donc deux volumes d'oxygène et un volume de vapeur de soufre combinés avec une contraction de $\frac{1}{3}$. A l'aide de cette composition en volume on peut facilement calculer la composition en poids.

L'anhydride sulfureux n'a pas reçu d'applications sérieuses en médecine.

Acide sulfurique $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. — Dans les arts on prépare cet acide en faisant réagir en même temps, dans de grandes chambres de plomb, l'acide azotique, l'eau et l'air sur l'anhydride sulfureux.

Ce dernier corps est obtenu par la combustion directe du soufre.

L'anhydride sulfureux e l'acide azotique se transforment réciproquement en hypoazotide et acide sulfurique. L'eau dédouble ensuite l'hypoazotide en acide azotique et en bioxyde d'azote, et le bioxyde d'azote absorbe l'oxygène de l'air pour régénérer de l'hypoazotide. En fin de compte, tout l'acide azotique décomposé se trouve reconstitué, le cycle des réactions précédentes recommence alors, et les choses pourraient se continuer indéfiniment ainsi, sans les pertes inévitables qu'entraine toute préparation en grand. Les équations suivantes expriment ces réactions.

$$1^\circ \quad S\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2Az\Theta^2.$$

ANHYDRIDE SULFUREUX. — ACIDE AZOTIQUE. — ACIDE SULFURIQUE. — HYPOAZOTIDE.

$$2^\circ \quad 3Az\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + Az\Theta.$$

HYPOAZOTIDE. — EAU. — ACIDE AZOTIQUE. — BIOXYDE D'AZOTE.

$$3^\circ \quad 2Az\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\} = 2Az\Theta^2.$$

BIOXYDE D'AZOTE. — OXYGÈNE. — HYPOAZOTIDE.

Comme un excès d'eau est nécessaire à la bonne réussite de l'opération, l'acide sulfurique qui sort des chambres de plomb est toujours fort étendu. On le concentre dans des cornues de plomb jusqu'à ce qu'il marque 59° au pèse-acide de Beaumé, et l'on achève ensuite la concentration dans des vases de verre ou de platine.

En petit on peut obtenir encore l'acide sulfurique en faisant bouillir du soufre avec de l'acide azotique.

$$\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + 4\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + 4Az\Theta.$$

SOUFRE. — ACIDE AZOTIQUE. — ACIDE SULFURIQUE. — BIOXYDE D'AZOTE.

L'acide sulfurique constitue un liquide oléagineux d'une densité de 1,848 à 15° ; il bout à 325° et se solidifie à — 35°.

Il n'a ni couleur ni odeur, mais son goût est fortement acide. Lorsqu'on le touche il désorganise la peau, ce qui le fait paraître savonneux.

L'acide sulfurique se combine directement à l'eau avec un grand

dégagement de chaleur et une contraction de volume. Selon les proportions d'eau il peut se former les deux hydrates

$$\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \quad + \quad Aq \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \quad + \quad 2Aq.$$

L'hydrogène de l'eau combinée n'est jamais remplaçable par les métaux, ce qui indique que cette eau joue là un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. Le premier de ces hydrates est cristallisable; quant au second, on reconnaît qu'il a une composition définie à ce caractère, qu'on obtient le maximum de contraction lorsqu'on mêle l'acide sulfurique à l'eau dans la proportion d'une molécule d'acide pour deux molécules d'eau.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est telle qu'il carbonise les substances organiques, en déterminant la formation de ce corps aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène que ces substances contiennent. L'acide sulfurique est un acide puissant, il décompose les sels dérivés de la plupart des autres acides en mettant en liberté ces derniers; les acides phosphorique, borique et silicique ont seuls la propriété de décomposer à chaud les sulfates à cause de leur plus grande fixité. (Voir les lois de Berthollet.)

L'acide sulfurique peut former deux séries de sels : les uns neutres, représentés par la formule générale $\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ R'^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$, les autres acides répondant à la formule $\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ R' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$... (*).

Pour analyser l'acide sulfurique on opère comme il suit :

1° On verse un excès d'acide sulfurique sur un poids connu d'oxyde de baryum pur. Il se forme du sulfate de baryte et de l'eau.

$$\underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2} \quad + \quad \underset{\text{OXYDE DE BARYUM (BARYTE).}}{Ba''\Theta} \quad = \quad \underset{\text{SULFATE DE BARYTE.}}{\left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ Ba'' \end{matrix}\right\} \Theta^2}.$$

On évapore pour chasser l'eau et l'excès d'acide, et l'on pèse le sulfate de baryte. Soit P le poids de ce sel, et *p* le poids de baryum contenu dans la baryte employée (la composition de la baryte est

(*) R' est un radical monoatomique positif quelconque.

supposée connue), on connaîtra le poids de baryum contenu dans 100 parties de sulfate de baryte à l'aide de la proportion

$$P : p :: 100 : x.$$

2° On place dans un petit ballon un poids connu de soufre q avec un excès d'acide azotique, et l'on chauffe le tout en ayant soin de disposer un réfrigérant au-dessus du ballon afin que toutes les vapeurs qui s'y forment se condensent et y refluent continuellement. Quand tout le soufre a disparu, on arrête l'opération et l'on précipite le contenu du ballon par le chlorure de baryum; tout l'acide sulfurique se transforme ainsi en sulfate de baryte insoluble selon l'équation.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

ACIDE SULFURIQUE. CHORURE DE BARYUM. SULFATE DE BARYTE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

On recueille ce sel sur un filtre, on le lave bien, on le dessèche et on le pèse. Soit P' son poids, et soit p' le poids de baryum qu'il renferme. $P'-p'$ représente le poids du soufre et de l'oxygène réunis. En en retranchant le poids du soufre q, il reste celui de l'oxygène, qui se trouve ainsi déterminé par différence. On reconnaît de cette manière que 100 parties de sulfate de baryte renferment :

Baryum.	58,79
Soufre.	13,74
Oxygène.	27,47
	100,00

3° On précipite par du chlorure de baryum un poids connu d'acide sulfurique concentré, et l'on pèse le sulfate de baryte produit. A l'aide de ce poids on calcule celui de l'oxygène et du soufre que le sel renferme. Or, comme tout ce soufre et tout cet oxygène se trouvaient dans l'acide sulfurique employé, il suffit de retrancher la somme de leur poids du poids de cet acide pour connaître la quantité d'hydrogène que contenait ce dernier.

Au moyen de trois proportions on transforme ensuite la composition trouvée en composition centésimale.

En médecine, on emploie à l'intérieur l'acide sulfurique très-dilué comme hémostatique, et à l'intérieur dans des pédiluves excitants.

Acide sulfurique de Nordhausen $\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$ (NOUVELLE DÉNOMINATION : ACIDE DISULFURIQUE). — En calcinant en vase clos du sulfate de fer au minimum, aussi sec qu'on peut l'obtenir dans une exploitation en grand, il se forme du sesquioxyde de fer, et il se dégage de l'anhydride sulfureux, et de l'anhydride sulfurique combiné avec la petite quantité d'eau que le sel contenait encore.

$$2\left(\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O^2\right) = \underset{\text{SESQUIOXYDE DE FER.}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX,}}{SO^2} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFURIQUE.}}{SO^3}.$$

SULFATE DE FER AU MINIMUM.

L'anhydride sulfurique, reçu dans des bombones pleines d'acide sulfurique ordinaire, se combine avec cet acide en donnant naissance à l'acide disulfurique.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SULFURIQUE.}}{SO^3} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\text{ACIDE DISULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3}.$$

L'acide disulfurique est plus énergique que l'acide sulfurique ordinaire; il fume à l'air, et lorsqu'on le chauffe à 30° environ, il se dédouble en anhydride sulfurique qui se dégage et en acide sulfurique qui reste dans l'appareil. L'équation précédente, renversée, exprime cette réaction.

Lorsqu'on chauffe les sulfates acides ils perdent de l'eau et se transforment en disulfates neutres (sels neutres de l'acide disulfurique).

$$\underset{\text{SULFATE ACIDE DE SOUDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Na \\ H \end{matrix}\right\} O^2\right)} = \underset{\text{DISULFATE NEUTRE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ SO^{2''} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^3} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}.$$

Ces sels se dédoublent à une température élevée en sulfates neutres et en anhydride sulfurique :

$$\underset{\text{DISULFATE NEUTRE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ SO^{2''} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^3} = \underset{\text{SULFATE NEUTRE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFURIQUE.}}{SO^3}.$$

L'acide disulfurique dissout plus facilement l'indigo que l'acide sulfurique. En présence d'un excès de base, l'acide sulfurique de Nordhausen donne des sulfates neutres.

On détermine la composition de cet acide en le transformant en sulfate de baryte, exactement comme pour l'acide sulfurique ordinaire.

Anhydride sulfurique SO^3. — On obtient ce corps soit en chauffant légèrement l'acide disulfurique, soit en calcinant un disulfate, soit en faisant passer un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène sur de l'éponge de platine légèrement chauffée.

C'est un corps cristallisé en aiguilles soyeuses fusibles à 25°, volatil à 35°, et extrêmement avide d'eau. La baryte brûle dans sa vapeur en produisant du sulfate de baryte.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SULFURIQUE.}}{SO^3} + \underset{\text{BARYTE.}}{Ba''O} = \underset{\text{SULFATE DE BARYTE.}}{Ba''O,SO^3}.$$

Pour déterminer la composition de ce corps on le combine à l'eau et l'on précipite l'acide produit par du chlorure de baryum. Du poids de sulfate de baryte obtenu on déduit par le calcul celui du soufre que ce sel renferme, et il suffit alors de défalquer ce poids du poids de l'anhydride sulfurique employé pour connaître la quantité d'oxygène que ce composé contient.

SÉLÉNIUM $\left.\begin{matrix}Se\\Se\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 79,50 ; Poids moléculaire = 159,00.

Le sélénium s'extrait de certains séléniures métalliques. On calcine ces séléniures avec de l'azotate de potasse, oxydant énergique qui fait passer le sélénium à l'état de séléniate de potasse ; puis on fait bouillir la solution de ce sel avec de l'acide chlorhydrique. Il se produit d'abord de l'acide sélénique libre, qui se réduit ensuite à l'état d'acide sélénieux.

$$1^\circ\ \underset{\text{SÉLÉNIATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}SeO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ACIDE SÉLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SeO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}.$$

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} Se\theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \theta + \left.\begin{matrix} Se\theta'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \theta^2.$$

ACIDE SÉLÉNIQUE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. CHLORE. EAU. AC DE SÉLÉNIEUX.

Enfin, on fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans la solution de cet acide. L'anhydride sulfureux s'empare de l'oxygène de l'acide sélénieux, et le sélénium, devenu libre, se précipite sous la forme d'une poudre rouge qu'on recueille et qu'on agglomère par la fusion.

$$2\left(\left.\begin{matrix} Se\theta'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \theta^2\right) + 4S\theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \theta\right) = 4\left(\left.\begin{matrix} S\theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \theta^2\right) + \left.\begin{matrix} Se'' \\ Se'' \end{matrix}\right\}$$

ACIDE SÉLÉNIEUX. ANHYDRIDE SULFUREUX. EAU. AC DE SULFURIQUE. SÉLÉNIUM.

Le sélénium fondu et refroidi lentement se présente sous la forme d'une masse noire cassante, à cassure conchoïde, d'une densité de 4,8. Si on le chauffe à 97°, sa température s'élève bien plus haut. Dans une expérience on a vu le thermomètre monter jusqu'à 230°. Pendant que cette quantité de chaleur se dégage le métalloïde change d'aspect, il acquiert une cassure granulée analogue à celle du fer, il devient susceptible de s'aplatir sous le marteau et d'en garder l'empreinte; et il acquiert la propriété de conduire mieux la chaleur que lorsqu'il est dans sa modification vitreuse. Le sélénium vitreux est donc au sélénium qui a perdu du calorique comme le soufre mou est au soufre dur. M. Regnault, à qui est due la connaissance de ces faits, a reconnu que le sélénium précipité est dans sa modification vitreuse.

Enfin, comme le soufre, le sélénium présente deux états allotropiques. M. Deville a reconnu, en effet, que, lorsqu'on le trempe, il devient insoluble dans la benzine de soluble qu'il y était précédemment.

Le sélénium a les mêmes affinités que le soufre, mais un peu moins énergiques. Il brûle à l'air et donne naissance à de l'acide sélénieux.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LES CORPS PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

—

COMBINAISON AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sélénhydrique $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se$. — L'acide sélénhydrique est gazeux; on l'obtient en traitant un séléniure métallique par l'acide chlorhydrique. Ses propriétés sont analogues à celles de l'acide sulfhydrique. Son odeur rappelle celle des choux pourris.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît deux composés oxygénés du sélénium : l'acide sélénieux $\left.\begin{matrix}SeO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, et l'acide sélénique, $\left.\begin{matrix}SeO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$.

L'anhydride SeO^2 correspondant au premier de ces acides, est connu, mais l'anhydride SeO^3, qui correspondrait au second, n'a pas été obtenu jusqu'ici.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE SOUFRE

Le soufre forme avec le sélénium les composés SeS^2 et SeS^3, correspondant aux anhydrides sélénieux et sélénique. Le premier de ces corps s'obtient en précipitant l'acide sélénieux par l'acide sulfhydrique, et le second par la combinaison directe du soufre avec le sélénium.

TELLURE $\left.\begin{matrix}Te\\Te\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 129; Poids moléculaire = 258.

Pour préparer le tellure on calcine le tellurure de bismuth avec du carbonate de potasse et l'on reprend par l'eau. Ce liquide dissout le tellurure de potassium qui s'est *formé*, et la solution, exposée à

l'air, ne tarde pas à se décomposer en abandonnant du tellure libre.

Le tellure se rapproche des métaux par ses propriétés physiques, l'éclat, l'aspect, la densité qui est de 6,26 ; ses affinités sont de même nature que celles du soufre et du sélénium.

Le tellure forme avec l'hydrogène un composé $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$ qui a reçu le nom d'acide tellurhydrique et qui est gazeux. Ce composé, dont les propriétés sont analogues à celles des acides sulfhydrique et sélénhydrique, s'obtient en traitant un tellurure par l'acide chlorhydrique.

Le tellure forme deux composés oxygénés, l'acide tellureux $\left.\begin{matrix}TeO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, et l'acide tellurique $\left.\begin{matrix}TeO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, dont les anhydrides TeO^2 et TeO^3 sont connus.

Ce corps se combine également au soufre et donne naissance aux deux sulfures TeS^2 et TeS^3, qu'on obtient en précipitant l'acide tellureux ou l'acide tellurique par l'hydrogène sulfuré ; enfin, le tellure forme avec le sélénium un composé mal défini.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DES MÉTALLOÏDES BIATOMIQUES

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure étant biatomiques, peuvent se combiner avec tous les métalloïdes monoatomiques en donnant des composés qui répondent à la formule générale $R''X'^2$, dans laquelle R'' représente un de ces quatre métalloïdes, et X' un radical monoatomique quelconque.

De plus, nous savons que les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler indéfiniment dans les molécules sans se saturer jamais complétement. Ordinairement plusieurs atomes polyatomiques forment un groupe dont l'atomicité est égale à la somme des capacités de saturation de chaque atome, diminuée d'autant de fois deux qu'il y a d'atomes réunis, moins un. Ainsi un groupe de cinq atomes triatomiques aurait une atomicité égale à $(5\times3)-(4\times2)=7$.

Une conséquence de cette loi est que les radicaux biatomiques, en s'accumulant dans les molécules, forment des groupes dont la capacité de saturation est toujours égale à 2. En effet, R''^2 aura pour atomicité $2\times2-2=2$, R''^3, $(2\times3)-(2\times2)=2$, etc.

Donc, deux atomes monoatomiques doivent pouvoir s'unir non-seulement à un, mais encore à deux, trois, quatre... *n* atomes biatomiques. La limite à l'accumulation de ces derniers réside seulement dans la stabilité des composés et dépend des affinités respectives de leurs éléments.

Ainsi, théoriquement, tous les composés compris dans la table suivante sont possibles :

COMPOSÉS OXYGÉNÉS

$H^2\Theta$	$Cl^2\Theta$	$Br^2\Theta$	$I^2\Theta$	$Fl^2\Theta$	$X'^2\Theta$
$H^2\Theta^2$	$Cl^2\Theta^2$	$Br^2\Theta^2$	$I^2\Theta^2$	$Fl^2\Theta^2$	$X'^2\Theta^2$
$H^2\Theta^3$	$Cl^2\Theta^3$	$Br^2\Theta^3$	$I^2\Theta^3$	$Fl^2\Theta^3$	$X'^2\Theta^3$
$H^2\Theta^4$	$Cl^2\Theta^4$	$Br^2\Theta^4$	$I^2\Theta^4$	$Fl^2\Theta^4$	$X'^2\Theta^4$
$H^2\Theta^5$	$Cl^2\Theta^5$	$Br^2\Theta^5$	$I^2\Theta^5$	$Fl^2\Theta^5$	$X'^2\Theta^5$
$H^2\Theta^6$	$Cl^2\Theta^6$	$Br^2\Theta^6$	$I^2\Theta^6$	$Fl^2\Theta^6$	$X'^2\Theta^6$
$H^2\Theta^7$	$Cl^2\Theta^7$	$Br^2\Theta^7$	$I^2\Theta^7$	$Fl^2\Theta^7$	$X'^2\Theta^7$
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
$H^2\Theta^n$	$Cl^2\Theta^n$	$Br^2\Theta^n$	$I^2\Theta^n$	$Fl^2\Theta^n$	$X'^2\Theta^n$

COMPOSÉS SULFURÉS

H^2S	Cl^2S	Br^2S	I^2S	Fl^2S	X'^2S
H^2S^2	Cl^2S^2	Br^2S^2	I^2S^2	Fl^2S^2	X'^2S^2
H^2S^3	Cl^2S^3	Br^2S^3	I^2S^3	Fl^2S^3	X'^2S^3
H^2S^4	Cl^2S^4	Br^2S^4	I^2S^4	Fl^2S^4	X'^2S^4
H^2S^5	Cl^2S^5	Br^2S^5	I^2S^5	Fl^2S^5	X'^2S^5
H^2S^6	Cl^2S^6	Br^2S^6	I^2S^6	Fl^2S^6	X'^2S^6
H^2S^7	Cl^2S^7	Br^2S^7	I^2S^7	Fl^2S^7	X'^2S^7
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
H^2S^n	Cl^2S^n	Br^2S^n	I^2S^n	Fl^2S^n	X'^2S^n

COMPOSÉS SÉLÉNIÉS

H^2Se	Cl^2Se	Br^2Se	I^2Se	Fl^2Se	X'^2Se
H^2Se^2	Cl^2Se^2	Br^2Se^2	I^2Se^2	Fl^2Se^2	X'^2Se^2
H^2Se^3	Cl^2Se^3	Br^2Se^3	I^2Se^3	Fl^2Se^3	X'^2Se^3
H^2Se^4	Cl^2Se^4	Br^2Se^4	I^2Se^4	Fl^2Se^4	X'^2Se^4

H^2Se^5	Cl^2Se^5	Br^2Se^5	I^2Se^5	Fl^2Se^5	X'^2Se^5
H^2Se^6	Cl^2Se^6	Br^2Se^6	I^2Se^6	Fl^2Se^6	X'^2Se^6
H^2Se^7	Cl^2Se^7	Br^2Se^7	I^2Se^7	Fl^2Se^7	X'^2Se^7
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
H^2Se^n	Cl^2Se^n	Br^2Se^n	I^2Se^n	Fl^2Se^n	X'^2Se^n

COMPOSÉS TELLURIÉS

H^2Te	Cl^2Te	Br^2Te	I^2Te	Fl^2Te	X'^2Te
H^2Te^2	Cl^2Te^2	Br^2Te^2	I^2Te^2	Fl^2Te^2	X'^2Te^2
H^2Te^3	Cl^2Te^3	Br^2Te^3	I^2Te^3	Fl^2Te^3	X'^2Te^3
H^2Te^4	Cl^2Te^4	Br^2Te^4	I^2Te^4	Fl^2Te^4	X'^2Te^4
H^2Te^5	Cl^2Te^5	Br^2Te^5	I^2Te^5	Fl^2Te^5	X'^2Te^5
H^2Te^6	Cl^2Te^6	Br^2Te^6	I^2Te^6	Fl^2Te^6	X'^2Te^6
H^2Te^7	Cl^2Te^7	Br^2Te^7	I^2Te^7	Fl^2Te^7	X'^2Te^7
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
H^2Te^n	Cl^2Te^n	Br^2Te^n	I^2Te^n	Fl^2Te^n	X'^2Te^n

En fait, tous ces composés n'existent pas. La raison en est-elle dans l'affinité de l'oxygène et de ses congénères pour l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode et le fluor, affinité trop faible pour permettre une telle accumulation de radicaux polyatomiques dans une même molécule? ou bien ces corps sont-ils possibles quoique non encore découverts? On peut faire les deux hypothèses à la condition toutefois que l'on n'attribue pas à n une valeur par trop forte. Quoi qu'il en soit, ceux de ces composés qui sont connus sont les suivants :

COMPOSÉS OXYGÉNÉS

Eau $H^2\Theta$	Anhydride hypochloreux $Cl^2\Theta$.	Anhydride hypobromeux $Br^2\Theta$.
Eau oxygénée $H^2\Theta^2$	Bioxyde de chlore probable $Cl^2\Theta^2$.	
	Anhydride chloreux $Cl^2\Theta^3$.	
	Hypochloride $Cl\Theta^2$ (1)	Anhydride iodique $I^2\Theta^5$

1 D'après le tableau précédent l'hypochloride devrait avoir pour formule $Cl^2\Theta^4$; mais en fait, et sans qu'on puisse l'expliquer, ce corps a pour formule $Cl\Theta^2$.

Corps auxquels il faut joindre l'anhydride chlorique $Cl^2\Theta^5$, l'anhydride bromique $Br^2\Theta^5$, l'anhydride perchlorique $Cl^2\Theta^7$, l'anhydride perbromique $Br^2\Theta^7$, et l'anhydride périodique $I^2\Theta^7$; composés encore inconnus, mais dont on connaît les acides correspondants.

COMPOSÉS SULFURÉS

Acide sulfhydrique H^2S.	Bichlorure de soufre Cl^2S.
Bisulfure d'hydrogène H^2S^2	Protochlorure de soufre Cl^2S^2.

COMPOSÉS SÉLÉNIÉS

Acide sélénhydrique H^2Se.	Chlorure de sélénium Cl^2Se.

COMPOSÉS TELLURIÉS

Acide tellurhydrique H^2Te.	Bromure de tellure Br^2Te.
Chlorure de tellure Cl^2Te.	Iodure de tellure I^2Te.

Il existe aussi des composés du soufre et du sélénium avec le brome et l'iode, mais ils sont mal connus.

Jusqu'ici nous avons supposé le soufre, le sélénium et le tellure biatomiques; et cette manière de considérer ces corps est permise, parce qu'ils se comportent comme biatomiques dans la plupart des cas. Il est pourtant quelques rares composés dans lesquels ils sont tétratomiques. Tels sont les trois chlorures, SCl^4, $SeCl^4$, $TeCl^4$.

Les métalloïdes biatomiques peuvent aussi se combiner entre eux. Nous ne nous arrêterons pas sur les composés que la théorie nous permet de prévoir, le nombre en est naturellement illimité. Le soufre, le sélénium et le tellure font partie d'acides oxygénés dont les anhydrides sont l'anhydride sulfureux $S\Theta^2$, l'anhydride sélénieux $Se\Theta^2$, l'anhydride tellureux $Te\Theta^2$, l'anhydride sulfurique $S\Theta^3$, l'anhydride sélénique (inconnu) $Se\Theta^3$, l'anhydride tellurique $Te\Theta^3$.

En outre, pour le soufre, il existe un certain nombre d'acides dont on ne connaît pas les anhydrides, et dont on n'a pas encore découvert les termes correspondants dans la série du sélénium et du tellure; ce sont :

1° L'acide hyposulfureux. . . $\left.\begin{matrix} S^2\Theta'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$, ou plutôt les hyposulfites métalliques, car cet acide n'est pas stable lui-même.

2° L'acide dithionique. . . $\left.\begin{matrix} S^2O^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

3° L'acide trithionique. . . . $\left.\begin{matrix} S^3O^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

4° L'acide tétrathionique. . . $\left.\begin{matrix} S^4O^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

5° L'acide pentathionique. . . $\left.\begin{matrix} S^5O^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

Si jamais on trouve le moyen de préparer les anhydrides hyposulfureux et pentathionique, ces corps seront polymères. L'anhydride hyposulfureux aurait, en effet, pour formule S^2O^2, et l'anhydride pentathionique S^5O^5.

Enfin, nous avons déjà vu que le sélénium et le tellure peuvent aussi se combiner au soufre en formant des composés qui correspondent aux combinaisons oxygénées de ces corps.

TROISIÈME FAMILLE (MÉTALLOÏDES TRIATOMIQUES)

—

BORE $\left.\begin{matrix} B''' \\ B''' \end{matrix}\right\}$?

Poids atomique = 11; Poids moléculaire inconnu.

Le bore peut être obtenu par trois procédés divers, et chacun de ces procédés de préparation le donne avec des propriétés différentes.

1° On décompose au rouge l'anhydride borique par le sodium et l'on reprend ensuite la masse par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE BORIQUE.}}{B^2O^3} + \underset{\text{SODIUM.}}{3\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{OXYDE DE SODIUM.}}{3\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{BORE.}}{\left.\begin{matrix} B''' \\ B''' \end{matrix}\right\}}$$

Le bore ainsi obtenu est amorphe et brunâtre.

2° On fait passer un courant de chlorure de bore sur de l'alumi

nium fondu. Il se produit du chlorure d'aluminium qui se volatilise, et du bore qui se dissout dans l'excès d'aluminium.

$$2\,Al + 2\,B'''Cl^3 = \left.\begin{matrix}Al^2\\Cl^6\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}$$

ALUMINIUM. CHLORURE DE BORE. CHLORURE D'ALUMINIUM. BORE.

Bientôt la volatilisation continuelle de l'aluminium et l'arrivée continue aussi du bore amènent la sursaturation du dissolvant. Le bore se dépose alors en cristaux prismatiques hexagonaux, brunâtres et opaques. On purifie ces derniers en les faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui dissout l'aluminium. Ce bore a été nommé Graphitoïde, pour rappeler certaines analogies qu'on a cru remarquer entre lui et le graphite (*Voy.* CARBONE.).

3° On calcine l'anhydride borique avec de l'aluminium, il se forme de l'oxyde d'aluminium et du bore.

$$2\,Al + B^2\Theta^3 = Al^2\Theta^3 + \left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\}$$

ALUMINIUM. ANHYDRIDE BORIQUE. OXYDE D'ALUMINIUM. BORE.

Pour purifier ce bore on le fait bouillir d'abord avec une solution d'hydrate de potasse, puis avec de l'acide chlorhydrique, et en dernier lieu on le sépare mécaniquement de l'oxyde d'aluminium avec lequel il est mélangé.

Ainsi préparé le bore est transparent, un peu jaunâtre, cristallisé en prismes à base carrée presque aussi durs et aussi réfringents que le diamant; sa densité est 2,68. M. Deville l'a nommé diamant de bore. Le bore ne fond à aucune température; il s'oxyde à la température de combustion du diamant et se transforme alors en anhydride borique. Au rouge, il brûle dans le chlore gazeux en formant du chlorure de bore.

Les acides ne l'attaquent pas, si ce n'est l'eau régale, qui paraît le dissoudre un peu à la longue.

La potasse et la soude l'attaquent au rouge.

Le bisulfate de potasse le transforme en anhydride borique en dégageant de l'anhydride sulfureux et de l'eau.

$$6\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\KH\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + \left.\begin{matrix}B'''\\B'''\end{matrix}\right\} = B^2\Theta^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 3S\Theta^2.$$

BISULFATE DE POTASSE. BORE. ANHYDRIDE BORIQUE. SULFATE NEUTRE DE POTASSE. EAU. ANHYDRIDE SULFUREUX.

Le bore est susceptible d'absorber directement à chaud l'azote de l'air en formant un azoture.

Le bore amorphe, lorsqu'il n'a pas été fortement calciné, entre un peu plus facilement en combinaison que les deux autres variétés de ce corps.

Ces trois variétés du bore constituent-elles trois états allotropiques différents ou appartiennent-elles au domaine du polymorphisme? C'est ce qu'il serait difficile de décider avant que de nouvelles expériences aient élucidé cette question.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES

Le bore se combine à ces métalloïdes en donnant des composés qui répondent à la formule générale BX^3. Les chlorure, bromure et fluorure de bore sont seuls connus jusqu'ici, mais il est probable que l'iodure de bore et peut-être même l'hydrogène boré pourront être obtenus.

On prépare le chlorure et le bromure de bore en faisant passer un courant de chlore ou de vapeur de brome sur un mélange d'anhydride borique et de charbon chauffé au rouge. Le charbon s'empare de l'oxygène tandis que le bore se combine au chlore ou au brome.

$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{B^2O^3} + \underset{\text{Carbone.}}{3C} + \underset{\text{Chlore.}}{6\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO} + \underset{\text{Chlorure de bore.}}{4BCl^3}$$

Quant au fluorure de bore, on l'obtient, en faisant réagir au rouge vif l'anhydride borique sur le fluorure de calcium, ou en chauffant un mélange d'anhydride borique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique.

$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{2B^2O^3} + \underset{\text{Fluorure de calcium.}}{3CaFl^2} = \underset{\text{Fluorure de bore.}}{2BFl^3} + \underset{\text{Borate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}B'''^2\\Ca^3\end{matrix}\right\} O^6}.$$

$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{B^2O^3} + \underset{\text{Fluorure de calcium.}}{3CaFl^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}SO''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2\right)} = \underset{\text{Sulfate de chaux.}}{3\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Ca''\end{matrix}\right\}\right)O^2} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{Fluorure de bore.}}{2BFl^3}.$$

Sous l'influence de l'eau le chlorure et le bromure de bore se décomposent en acide chlorhydrique ou bromhydrique et acide borique.

$$BCl^3 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3.$$

CHLORURE DE BORE. — EAU. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — ACIDE BORIQUE.

Le fluorure de bore au contact de l'eau donne naissance à des acides que l'on a nommés fluoborique et hydrofluoborique, et dont la constitution est mal connue. Le dernier, toutefois, paraît résulter de l'union d'une molécule d'acide fluorhydrique avec une molécule de fluorure de bore.

Il fait la double décomposition avec les bases et produit des fluorures doubles de bore et du métal que la base contenait.

Si sa composition est vraiment telle, son mode de formation et son action sur les bases seraient exprimés par les formules suivantes :

$$4BFl^3 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 3(BFl^3,HFl) + \begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3.$$

FLUORURE DE BORE. — EAU. — ACIDE HYDROFLUOBORIQUE. — ACIDE BORIQUE.

$$3BFl^3,HFl + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + BFl^3,KFl.$$

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE. — HYDRATE DE POTASSE. — EAU. — FLUORURE DOUBLE DE BORE ET DE POTASSIUM.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOÏDES BIATOMIQUES

On connaît des combinaisons du bore avec le soufre et l'oxygène. Elles ont pour formules $B^2\Theta^3$ et B^2S^3.

Le premier de ces corps est un anhydride qui, en réagissant sur l'eau, se transforme en acide borique triatomique.

$$B^2\Theta^3 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 2\left(\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3.\Big)$$

ANHYDRIDE BORIQUE. — EAU. — ACIDE BORIQUE.

Le second, au contact de l'eau, se décompose en donnant naissance à de l'acide borique et à de l'acide sulfhydrique.

$$B^2S^3 + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + 2\left(\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3.\Big)$$

SULFURE DE BORE. — EAU. — ACIDE SULFHYDRIQUE. — ACIDE BORIQUE.

L'acide borique se retire d'émanations gazeuses (*soffioni*) qui s'exhalent du sol de la Toscane et qui viennent aboutir dans de petits lacs (*lagoni*), dont il suffit d'évaporer l'eau pour obtenir l'acide borique. Cette eau contenant toujours de l'acide sulfhydrique, on est porté à admettre que le sol de la Toscane renferme, à de grandes profondeurs, du sulfure de bore et que ce sulfure est décomposé par la vapeur d'eau dont les soffioni sont en grande partie constitués.

L'acide borique perd à 100° une molécule d'eau en formant un premier anhydride $\left.\begin{matrix} B''' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$. Au rouge, ce premier anhydride se double en même temps qu'il perd une deuxième molécule d'eau pour former le dernier anhydride borique.

$$\underset{\text{PREMIER ANHYDRIDE BORIQUE.}}{\left.\begin{matrix} B''' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2} + \underset{\text{PREMIER ANHYDRIDE BORIQUE.}}{\left.\begin{matrix} B''' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2} = \underset{\text{ANHYDRIDE BORIQUE ORDINAIRE.}}{\left.\begin{matrix} B''' \\ B''' \end{matrix}\right\} \Theta^3} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta}.$$

Ce phénomène se rencontre souvent en chimie. Les acides qui contiennent plus de deux atomes d'hydrogène typique, après avoir perdu une molécule d'eau, renferment encore de l'hydrogène typique. Il en résulte que ces acides peuvent donner naissance à plusieurs anhydrides présentant des degrés divers de déshydratation. Le nombre d'anhydrides possibles est lié au nombre d'atomes d'hydrogène typique que l'acide contient. Le même phénomène s'observe aussi avec les bases polyatomiques.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LES MÉTALLOÏDES TETRA ET PENTATOMIQUES

On ne connaît aucune combinaison définie du bore avec les métalloïdes tétratomiques. Parmi les métalloïdes pentatomiques il en est un, l'azote, qui se combine au bore. L'azoture de bore a pour formule $B'''Az$; les bases le décomposent en ammoniaque et borate métallique.

$$\underset{\text{AZOTURE DE BORE.}}{BAz} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{3\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)} = \underset{\text{BORATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} B \\ K^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{AzH^3}.$$

SILICIUM Si^{0}.

Poids atomique = 28; Poids moléculaire inconnu.

Le silicium peut être obtenu de plusieurs manières et présenter des propriétés différentes, selon la méthode qui a servi à le préparer.

1° On calcine le fluorure double de silicium et de potassium avec du potassium. Il se forme du silicium et du fluorure de potassium. On reprend par l'eau, qui dissout ce dernier sel et laisse le silicium libre.

Ainsi préparé le silicium est brun, amorphe, infusible, insoluble dans tous les véhicules. A une haute température, il s'oxyde mais toujours incomplétement, parce que l'oxyde formé préserve le silicium non encore attaqué. Calciné avec de l'hydrate de potasse, ce corps donne naissance à du silicate de potasse et à un dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{SILICIUM.}}{Si^{iv}} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{SILICATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\K^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{4}} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

2° On peut préparer le silicium en faisant passer son chlorure sur de l'aluminium fondu, comme il a été dit à l'occasion du bore. On obtient ainsi des paillettes brillantes qui diffèrent du silicium précédent par leurs propriétés extérieures. M. Deville a nommé ce silicium, silicium graphitoïde.

3° On peut décomposer les vapeurs de chlorure de silicium par le sodium fondu; le silicium ainsi obtenu est amorphe, mais lorsqu'on le chauffe avec du sel marin à une température très-élevée, il fond et cristallise ensuite. Ses cristaux coupent le verre, affectent la même forme que le diamant et ne présentent plus aucune des propriétés du silicium ordinaire. Le silicium ainsi cristallisé porte le nom de silicium adamantin.

Le silicium amorphe, le silicium graphitoïde et le diamant de silicium constituent-ils trois états allotropiques d'un même corps, ou ces trois modifications dépendent-elles du polymorphisme? c'est ce que l'on ne saurait décider aujourd'hui.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

Chlorure de sil'cium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Cl^4\end{matrix}\right\}$. — On obtient ce corps en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'anhydride silicique et de charbon chauffé au rouge.

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SILICIQUE.}}{SiO^2} + \underset{\text{CARBONE.}}{C} + \underset{\text{CHLORE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{CHLORURE DE SILICIUM.}}{SiCl^4}.$$

Le chlorure de silicium est liquide; il se décompose au contact de l'eau en acides chlorhydrique et silicique.

$$\underset{\text{CHLORURE DE SILICIUM.}}{SiCl^4} + \underset{\text{EAU.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{ACIDE SILICIQUE.}}{\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

En chauffant le silicium au rouge naissant dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec on obtient un produit qui paraît avoir pour formule $Si^3Cl^6,4HCl$? (ancienne notation $Si^2Cl^3,2HCl$).

Bromure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Br^4\end{matrix}\right\}$. — Le bromure de silicium s'obtient par le même procédé que le chlorure, est liquide comme le chlorure et se décompose d'une manière analogue au contact de l'eau en acides bromhydrique et silicique.

Le silicium, chauffé au rouge sombre dans un courant de gaz acide bromhydrique donne un composé dont la formule paraît être $Si^3Br^6,4HBr$? (ancienne notation $Si^2Br^3,2HBr$).

Iodure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\I^4\end{matrix}\right\}$. — Ce composé n'a point encore été obtenu. Mais lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique gazeux sur le silicium chauffé, au rouge naissant, il se produit un corps dont la formule paraît être $Si^3I^6,4HI$? (ancienne notation $Si^2I^3,2HI$).

Fluorure de silicium $\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl^4\end{matrix}\right\}$. — On obtient ce fluorure en faisant agir l'acide fluorhydrique sur l'anhydride silicique ou, ce qui

est la même chose, en soumettant cet anhydride à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium :

$$Si\Theta^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl^4\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

ANHYDRIDE SILICIQUE. — ACIDE FLUORHYDRIQUE. — FLUORURE DE SILICIUM. — EAU.

Le fluorure de silicium est un gaz qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il peut être liquéfié à l'aide d'une forte pression et d'un froid considérable.

L'eau le décompose en donnant naissance à de l'acide silicique et à un autre acide qui a reçu le nom d'acide hydrofluosilicique, et qui répond à la formule : $2HFl,Si^{iv}Fl^4$.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Si^{iv}\\Fl^4\end{matrix}\right\}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2(Si^{iv}Fl^4,2HFl).$$

FLUORURE DE SILICIUM. — EAU — ACIDE SILICIQUE. — ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.

L'acide hydrofluosilicique fait la double décomposition avec les bases et donne ainsi naissance à des fluorures doubles :

$$Si^{iv}Fl^4,2HFl + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = Si^{iv}Fl^4,2KFl + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. — HYDRATE DE POTASSE. — FLUORURE DOUBLE DE SILICIUM ET DE POTASSIUM. — EAU.

Hydrogène silicié. — L'hydrogène silicié prend naissance lorsqu'on décompose le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique :

$$Si^{iv}Mg^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Mg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Si^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\}$$

SILICIURE DE MAGNÉSIUM. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE MAGNÉSIUM. — HYDROGÈNE SILICIÉ.

Ce corps n'a pas été jusqu'ici obtenu à l'état de pureté absolue.

Anhydride silicique $Si\Theta^2$. — (Synonymie : *Silice*). La silice est très-abondante dans la nature. Elle constitue le cristal de roche, le sable quartzeux, l'agate, la pierre à fusil, etc. On peut l'obtenir très-pure en faisant arriver un courant de gaz fluorure de silicium dans l'eau, recueillant sur un filtre le précipité gélatineux qui se dépose, et le desséchant à une douce chaleur.

La silice est insoluble dans l'eau pure, dans les solutions alcalines et dans les acides.

Elle n'est décomposée par aucun métalloïde. Mais à une haute température on peut la décomposer en faisant intervenir à la fois deux corps ayant l'un de l'affinité pour l'oxygène et l'autre de l'affinité pour le silicium ; le carbone et le chlore par exemple.

La silice forme des sels lorsqu'on la chauffe avec des bases ou des anhydrides basiques. Ces sels répondent en général à la formule

$$\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\R^4\end{matrix}\right\}\Theta^4.$$

Les sels de potasse ou de soude sont solubles ; l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'anhydride carbonique..., etc., en précipitent un hydrate gélatineux de silice, probablement l'acide silicique $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$. Un excès d'acide chlorhydrique redissout le précipité.

L'acide silicique gélatineux perd de l'eau à l'air et se transforme en un acide condensé répondant à la formule $\left.\begin{matrix}Si^6\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$, lequel paraît être le troisième anhydride d'un acide inconnu dont la formule serait $\left.\begin{matrix}Si^6\\H^{14}\end{matrix}\right\}\Theta^{19}$.

$$\left.\begin{matrix}Si^6\\H^{14}\end{matrix}\right\}\Theta^{19} - 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Si^6\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{16}.$$

L'acide $\left.\begin{matrix}Si^6\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$, chauffé à 100°, perd la moitié de son hydrogène à l'état d'eau et se transforme en un nouvel anhydride $\left.\begin{matrix}Si^6\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^{14}$.

M. Ebelmen, en décomposant l'éther silicique par l'eau, a obtenu un acide silicique qui a pour formule $\left.\begin{matrix}Si^4\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$.

C'est probablement le premier anhydride d'un acide inconnu dont la formule serait $\left.\begin{matrix}Si^4\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{13}$.

Les quelques hydrates de silice connus sont loin d'être les seuls possibles ; on peut théoriquement admettre l'existence des hydrates suivants :

ACIDES SATURÉS	ANHYDRIDES					
$\left.\begin{matrix}Si\\H^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{4}$ ACIDE SILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si\\H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{3}$ 1er ANHYDRIDE SILICIQUE.					
$\left.\begin{matrix}Si^{2}\\H^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{7}$ ACIDE DISILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{2}\\H^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{6}$ 1er ANHYDRIDE DISILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{5}$ 2e ANHYDRIDE DISILICIQUE.				
$\left.\begin{matrix}Si^{3}\\H^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$ ACIDE TRISILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{3}\\H^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{9}$ 1er ANHYDRIDE TRISILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{3}\\H^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{8}$ 2e ANHYDRIDE TRISILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{3}\\H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{7}$ 3e ANHYDRIDE TRISILICIQUE.			
$\left.\begin{matrix}Si^{4}\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{13}$ ACIDE TÉTRASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{4}\\H^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$ 1er ANHYDRIDE TÉTRASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{4}\\H^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{11}$ 2e ANHYDRIDE TÉTRASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{4}\\H^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$ 3e ANHYDRIDE TÉTRASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{4}\\H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{9}$ 4e ANHYDRIDE TÉTRASILICIQUE.		
$\left.\begin{matrix}Si^{5}\\H^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$ ACIDE PENTASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{5}\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$ 1er ANHYDRIDE PENTASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{5}\\H^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{14}$ 2e ANHYDRIDE PENTASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{5}\\H^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{13}$ 3e ANHYDRIDE PENTASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{5}\\H^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$ 4e ANHYDRIDE PENTASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{5}\\H^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{11}$ 5e ANHYDRIDE PENTASILICIQUE.	
$\left.\begin{matrix}Si^{6}\\H^{14}\end{matrix}\right\}\Theta^{19}$ ACIDE HEXASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{6}\\H^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{18}$ 1er ANHYDRIDE HEXASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{6}\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{17}$ 2e ANHYDRIDE HEXASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{6}\\H^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$ 3e ANHYDRIDE HEXASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{6}\\H^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$ 4e ANHYDRIDE HEXASILICIQUE.	$\left.\begin{matrix}Si^{6}\\H^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{14}$ 5e ANHYDRIDE HEXASILICIQUE.	6e ANHYDRIDE HEXASILICIQUE.
$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n+2}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n+1}$	$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n}$ 1er ANHYDRIDE.	$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n-2}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n-1}$ 2e ANHYDRIDE.	$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n-4}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n-2}$ 3e ANHYDRIDE.	$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n-6}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n-3}$ 4e ANHYDRIDE.	$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n-8}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n-4}$ 5e ANHYDRIDE.	$\left.\begin{matrix}Si^{n}\\H^{2n-2m}\end{matrix}\right\}\Theta^{3n-m}$.

En fait, et en raison de la faible stabilité de ces acides, peu d'entre eux existent à l'état de liberté; mais on connaît beaucoup de sels qui leur correspondent. Ces sels constituent une grande partie de ces nombreuses espèces minéralogiques dont jusqu'ici les formules paraissaient si compliquées.

En plaçant la solution chlorhydrique de l'acide silicique dans un cylindre ouvert à l'une de ses extrémités et obturé à l'autre par du papier parchemin (papier trempé dans de l'acide sulfurique, lavé et desséché), puis en plongeant le tout dans de l'eau ordinaire, M. Graham a obtenu un acide silicique soluble. Dans cette expérience, qu'il nomme dialyse, l'acide chlorhydrique et les diverses substances cristallisables que contenait la solution passent à travers le papier parchemin et l'acide silicique soluble reste pur au-dessus de ce papier. Cet acide paraît appartenir à un type très-condensé. Une très-faible quantité de potasse suffit en effet pour le saturer ; il se détruit assez facilement en se transformant en silice gélatineuse. Le temps seul peut produire ce résultat.

Sulfure de silicium $Si^{iv}S^2$.— On peut préparer le sulfure de silicium à l'état de pureté, en faisant passer du sulfure de carbone en vapeur sur de la silice chauffée au rouge. L'eau le décompose avec formation d'acide sulfhydrique et d'une variété d'acide silicique qui reste dissous. Ce phénomène permet d'expliquer la formation des eaux siliceuses naturelles.

CARBONE C

Poids atomique, = 12; Poids moléculaire inconnu.

Il existe un grand nombre de variétés de carbone ; elles ont des propriétés communes et des caractères distinctifs.

Les propriétés communes sont les suivantes :

Le carbone est infusible aux plus hautes températures et insoluble dans tous les liquides connus. A une température qui diffère d'une variété à l'autre, il se combine à l'oxygène en donnant naissance, selon les quantités d'oxygène employé, soit à l'anhydride carbonique CO^2, soit à l'oxyde de carbone CO, tous deux gazeux.

Enfin on a constaté que certaines variétés de carbone se combinent

directement à l'hydrogène sous l'influence d'un fort courant électrique en formant un hydrocarbure C^2H^2. Il est probable que toutes les variétés de carbone subiraient la même réaction si toutes conduisaient assez bien l'électricité.

Les variétés connues de carbone sont : le diamant, le graphite, le coke, le charbon de bois, le noir animal, le noir de fumée, le charbon de sucre et le charbon des cornues à gaz. On pourrait ajouter encore l'anthracite, la houille et la tourbe, c'est-à-dire les combustibles minéraux. Mais ces corps n'étant que des végétaux plus ou moins complétement carbonisés, sont loin de constituer des espèces chimiques définies. Aussi leur étude doit-elle être abandonnée aux naturalistes.

Diamant. — Le diamant est du carbone cristallisé dans le système cubique en solides qui ont souvent jusqu'à 48 faces. Ces faces ont une grande tendance à affecter des formes courbes. Les diamants sont ordinairement incolores ; on en connaît cependant de noirs et de diversement colorés.

Le diamant est le corps le plus dur qui existe ; le bore cristallisé s'en rapproche seul par sa dureté.

Le diamant a une densité de 3,50 à 3,55; il est transparent et c'est le plus réfringent de tous les corps solides.

La nature de ce corps a été établie par sa combustion dans l'oxygène. On a constaté qu'il se forme dans ce cas de l'anhydride carbonique, c'est-à-dire le même composé qui se produit lorsqu'on brûle le carbone ordinaire.

Fortement chauffés, les diamants se transforment en une substance analogue au graphite. Ce n'est donc point par une fusion opérée à une haute température qu'ils ont pris naissance. On les trouve dans des terrains d'alluvion, probablement fort loin des lieux où ils ont pris naissance, et leur état naturel ne permet de tirer aucune induction relative à leur mode de formation.

Le diamant ne peut être taillé qu'à l'aide de sa propre poussière ou de celle de bore cristallisé. La poussière faite à l'aide des diamants de qualité inférieure porte le nom d'égrisée.

Graphite. — Le graphite n'est autre que cette variété de carbone qui sert à faire les crayons; il existe à l'état naturel. On peut l'obtenir artificiellement en faisant refroidir lentement de la fonte fondue et tenant en dissolution un excès de carbone. Cette fonte une

fois solidifiée, abandonne du graphite lorsqu'on dissout le fer qu'elle contient dans l'acide chlorhydrique.

On peut préparer le graphite au moyen du chlorure de carbone par un procédé analogue à celui que nous avons décrit à l'occasion du bore ou du silicium graphitoïde ; seulement on doit remplacer l'aluminium par du fer.

Le graphite cristallise en lames noires très-brillantes ; il est assez mou pour laisser une trace noire sur le papier. Il a l'éclat métallique et brûle avec difficulté.

M. Brodie, en attaquant le graphite à 60° par un mélange oxydant composé d'acide azotique et de chlorate de potasse, a obtenu un corps acide dont la formule paraît être $C^{11}H^4O^5$. En rapprochant cet acide d'un corps obtenu par M. Vœlher au moyen du silicium graphitoïde, et qui a pour formule $Si^4H^4O^5$, et en s'appuyant sur ce fait que l'acide qu'on prépare avec le graphite ne peut être obtenu avec aucune autre variété de carbone, M. Brodie admet que cet acide répond à la formule $C^4H^4O^5$. Il est obligé pour cela d'y attribuer au carbone un poids atomique égal à 33, qui ne présente aucun rapport simple avec son poids atomique ordinaire. A l'appui de cette hypothèse, M. Brodie fait observer que tandis que les chaleurs spécifiques des diverses variétés de carbone ne s'accordent point avec le poids atomique de ce corps, 12, la chaleur spécifique du graphite s'accorde avec le poids atomique 33.

Ces considérations ont un grand intérêt ; malheureusement la formule du composé de M. Brodie et les analogies qui relient ce corps à celui de M. Vœlher ne sont pas établies avec assez d'évidence pour que l'hypothèse que nous venons d'exposer puisse être considérée comme démontrée.

Toutefois, la propriété de donner naissance à un composé que l'on ne peut obtenir avec aucune autre variété de carbone démontre que ce métalloïde existe dans le graphite sous un état allotropique particulier. Par suite, l'analogie porte à croire que le silicium graphitoïde représente aussi un état allotropique du silicium.

Coke. — Le coke est le charbon que l'on obtient en calcinant la houille ; il est poreux et difficilement combustible.

100 parties de houille fournissent en moyenne de 60 à 65 parties de coke.

Charbon de bois. — On prépare ce charbon, soit en distil-

lant le bois en vase clos, soit en mettant le feu à de grandes masses de bois qu'on recouvre ensuite de terre (procédé des forêts). Le premier procédé a cet avantage qu'il permet de recueillir des produits volatils, tels que vinaigre, esprit-de-bois, etc.; mais il donne un charbon qui fait peu d'usage. On doit employer ce procédé toutes les fois qu'on se propose d'obtenir un charbon facilement combustible, comme cela a lieu lorsque ce corps est destiné à la fabrication de la poudre; on doit le rejeter, au contraire, lorsque ce combustible est destiné à alimenter des fourneaux.

Le charbon de bois jouit de la propriété d'absorber les gaz sans se combiner avec eux. Lorsqu'il est déjà saturé d'un gaz, il est moins apte à en absorber d'autres ; aussi, pour démontrer cette propriété, faut-il commencer par calciner le charbon ou par l'exposer pendant quelque temps dans le vide, afin de le débarrasser des gaz qu'il contient.

Tous les gaz ne sont point absorbés également par le charbon ; ceux qui sont les plus solubles dans l'eau sont aussi les plus absorbables.

La condensation des gaz par le charbon les rend plus aptes à entrer en réaction. On observe qu'une explosion se produit lorsqu'on met en contact avec l'oxygène un morceau de charbon de bois saturé de gaz acide sulfhydrique.

Cette propriété du charbon de bois a permis d'employer ce corps comme désinfectant, et de l'utiliser en médecine pour absorber les gaz qui remplissent le tube digestif dans la tympanite (charbon de Belloc).

Le charbon de bois s'empare aussi des substances colorantes d'origine organique, et même de certaines substances minérales, au nombre desquelles se trouve l'iode.

Noir animal. — On prépare le noir animal en calcinant les os en vases clos. Ce charbon contient toujours du phosphate et du carbonate de chaux; mais il suffit de le laver à l'acide chlorhydrique pour le débarrasser de ces impuretés.

Comme le charbon de bois, le noir animal absorbe les gaz et désinfecte, mais à un degré moindre. En revanche, il est beaucoup plus apte à décolorer. Cette propriété a reçu un usage d'une grande importance dans les fabriques et dans les raffineries de sucre.

Noir de fumée. — On prépare le noir de fumée en recevant

dans une chambre destinée à cet effet la fumée noire que l'on obtient en brûlant des résines ou d'autres substances très-carbonées en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante. Ce charbon n'est pas pur; si on veut le débarrasser d'une matière goudronneuse qu'il contient, il faut le calciner dans un creuset.

Le noir de fumée constitue un charbon, en poussière très-fine, qui sert à faire de l'encre de Chine et d'autres couleurs noires. En pharmacie, on l'emploie à la préparation du caustique noir, qui se compose d'une partie de ce corps et de trois parties d'acide sulfurique concentré. Le noir de fumée n'y entre que pour donner à l'acide sulfurique une consistance pâteuse.

Charbon de sucre. — On le prépare en calcinant le sucre. Il est très-spongieux ; mais les parois des vacuoles qu'il contient sont fort compactes et brillantes; il en résulte que le charbon de sucre n'a que l'apparence d'un corps poreux et qu'il ne jouit pas de propriétés absorbantes. C'est du charbon très-pur.

Charbon de cornues à gaz. — Les gaz carburés qui se dégagent dans la préparation du gaz de l'éclairage se décomposent partiellement au contact de la paroi fortement chauffée de la cornue où s'opère la distillation de la houille. Il se dépose sur cette paroi un charbon très-compacte, très-dur, jouissant de l'éclat métallique et bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Ce charbon est employé dans la fabrication de certaines espèces de piles électriques (piles de Bunsen).

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

Les combinaisons du carbone avec le chlore, le brome, l'iode et l'hydrogène seront étudiées en chimie organique; nous nous arrêterons seulement ici sur les composés oxygénés et sulfurés du carbone.

Oxyde de carbone. — L'oxyde de carbone s'obtient :

1° En brûlant le carbone dans une quantité d'oxygène insuffisante :

$$\underset{\text{CARBONE.}}{2C} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{2CO}$$

2° En décomposant l'anhydride carbonique, soit par le carbone, par le fer chauffé au rouge :

$$CO^2 + C = 2CO$$

ANHYDRIDE CARBONIQUE. CARBONE. OXYDE DE CARBONE.

$$4CO^2 + 3Fe = Fe^3O^4 + 4CO$$

ANHYDRIDE CARBONIQUE. FER. OXYDE DE FER. OXYDE DE CARBONE.

3° En décomposant par le charbon un oxyde difficilement réductible, comme l'oxyde de zinc :

$$ZnO + C = CO + Zn$$

OXYDE DE ZINC. CARBONE. OXYDE DE CARBONE. ZINC.

4° En décomposant l'acide oxalique par les corps avides d'eau, comme l'acide sulfurique concentré. L'oxyde de carbone se trouve alors mêlé avec de l'anhydride carbonique, dont on le débarrasse en lui faisant traverser un flacon plein d'une solution de potasse :

$$C^2H^2O^4 + 2aq = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + CO + CO^2$$

ACIDE OXALIQUE CRISTALLISÉ. EAU. OXYDE DE CARBONE. ANHYDRIDE CARBONIQUE.

5° En chauffant une partie de ferrocyanure jaune de potassium avec 3 parties d'acide sulfurique:

$$Fe(CAz)^6K^4 + 6\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\Big) + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\right\}O^2$$

FERROCYANURE JAUNE DE POTASSIUM. ACIDE SULFURIQUE. EAU. SULFATE DE FER.

$$+ 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\Big) + 3\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2\Big) + 6CO$$

SULFATE DE POTASSE. SULFATE D'AMMONIAQUE. OXYDE DE CARBONE.

L'oxyde de carbone est un gaz permanent, sans odeur ni saveur, incolore, à peine soluble dans l'eau et d'une densité de 0,96.

Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'anhydride carbonique. Deux volumes d'oxyde de carbone consomment, pour se transformer en anhydride carbonique un volume d'oxygène, et l'anhydride carbonique produit occupe deux volumes. Si l'on suppose connue la composition du gaz carbonique, on peut en déduire la composition de l'oxyde de carbone. En effet, on connaît le poids

de carbone contenu dans un volume donné d'anhydride carbonique. Cette quantité étant la même que celle qui fait partie d'un égal volume d'oxyde de carbone, il suffit de la retrancher du poids total de ce gaz pour connaître le poids de l'oxygène qui se trouve ainsi déterminé par différence.

La tendance qu'a l'oxyde de carbone à absorber l'oxygène en fait un puissant réducteur.

Au soleil, ce gaz se combine au chlore et donne naissance à un oxychlorure (chlorure de carbonyle) $COCl^2$, qui se décompose au contact de l'eau en acide chlorhydrique et anhydride carbonique :

$$\underset{\text{OXYCHLORURE DE CARBONE}}{COCl^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2}$$

L'oxyde de carbone est un gaz fort vénéneux.

Anhydride carbonique CO^2. — L'anhydride carbonique s'obtient :

1° En brûlant le charbon dans un excès d'oxygène :

$$\underset{\text{CARBONE.}}{C} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2}$$

2° En décomposant un carbonate par l'acide chlorhydrique. On choisit généralement le carbonate de chaux.

$$\underset{\text{CARBONATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{CHLORURE DE CALCIUM.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

L'anhydride carbonique est gazeux à la température et sous la pression ordinaire. Il se liquéfie sous une pression de 36 atmosphères. Lorsqu'on projette de l'anhydride carbonique liquide dans l'atmosphère, une partie s'y vaporise instantanément et absorbe pour cela une telle quantité de chaleur qu'une autre partie passe à l'état solide. Pour recueillir cette dernière, on dirige le jet liquide dans une demi-sphère creuse de fer. On peut conserver l'anhydride carbonique solide pendant quelque temps, sans qu'il reprenne l'état gazeux. Pressé entre les doigts, il désorganise la peau à la manière d'un corps *chaud*. Lorsqu'on le mêle à de l'éther et qu'on place le mélange sous

le récipient d'une machine pneumatique où l'on fait le vide, la température s'abaisse jusqu'à 100° au-dessous de 0.

Le gaz carbonique a une densité de 1,529; on peut le transvaser dans l'air à la manière d'un liquide.

L'eau dissout son volume de ce gaz, mais ne se combine pas avec lui pour former un acide; par contre, l'anhydride carbonique se combine directement aux anhydrides basiques pour former des sels. Il se combine également aux bases; la production d'un sel est alors accompagnée de celle d'une molécule d'eau :

$$\underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{OXYDE DE BARYUM ANHYDRE.}}{Ba''O} = \underset{\text{CARBONATE DE BARYTE.}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ Ba'' \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$\underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\right)O} = \underset{\text{CARBONATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

L'anhydride carbonique perd la moitié de son oxygène lorsqu'on le fait passer sur du fer ou sur du charbon chauffés au rouge. L'étincelle électrique le décompose aussi en oxyde de carbone et oxygène.

Le gaz carbonique ne brûle pas et n'entretient pas la combustion. Il n'entretient pas non plus la respiration, mais il n'est pas à beaucoup près aussi vénéneux que l'oxyde de carbone. En l'injectant dans les diverses cavités du corps on produit l'anesthésie locale.

Lorsqu'on brûle du charbon dans l'oxygène pur de façon à transformer entièrement ce dernier en anhydride carbonique, on observe que le volume gazeux ne varie pas. Si donc, du poids d'un volume donné d'anhydride carbonique on retranche celui d'un égal volume d'oxygène, la différence exprimera le poids du carbone que ce gaz renferme.

M. Dumas préfère opérer de manière à bannir toute appréciation de volume.

Il brûle une quantité connue de carbone pur (diamant) dans un courant de gaz oxygène pur, et il fait ensuite passer les gaz dans des tubes pleins de potasse préalablement pesés et destinés à absorber l'anhydride carbonique. En pesant de nouveau ces tubes

après l'opération, on détermine le poids de l'anhydride carbonique formé, et en en retranchant le poids du carbone brûlé, on connaît l'oxygène par différence.

Sulfure de carbone CS^2. — Le sulfure de carbone s'obtient en faisant passer du soufre en vapeur sur du carbone chauffé au rouge. C'est un corps liquide, volatil à 46°, d'une odeur fétide. Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux. C'est un excellent dissolvant de l'iode, du soufre et du phosphore. Il se combine aux sulfures alcalins (sulfures de potassium ou de sodium), et forme des sulfosels.

$$\underset{\text{SULFURE DE CARBONE.}}{CS^2} + \underset{\text{SULFURE DE POTASSIUM.}}{K^2S} = \underset{\text{SULFOCARBONATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\K^2\end{matrix}\right\} S^2}$$

La solution de ces sulfosels alcalins est précipitée par les sels solubles de plomb, avec formation de sulfocarbonate de plomb.

$$\underset{\text{SULFOCARBONATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\K^2\end{matrix}\right\} S^2} + \underset{\text{AZOTATE DE PLOMB.}}{\left.\begin{matrix}(AzO^2)^2\\Pb''\end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\text{AZOTATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{SULFOCARBONATE DE PLOMB.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\Pb''\end{matrix}\right\} S^2}$$

Enfin le sulfosel plombique, mis en digestion dans de l'eau que l'on ait traverser par un courant d'acide sulfhydrique, se décompose en sulfure de plomb et en un sulfacide, l'acide sulfocarbonique :

$$\underset{\text{SULFOCARBONATE DE PLOMB.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\Pb''\end{matrix}\right\} S^2} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S} = \underset{\text{ACIDE SULFOCARBONIQUE.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\H^2\end{matrix}\right\} S^2} + \underset{\text{SULFURE DE PLOMB.}}{Pb''S}$$

Le sulfure de carbone est utilisé dans les fabriques de caoutchouc. Il sert à ramollir ce corps; ses vapeurs, fort délétères, produisent chez les ouvriers qui les respirent des accidents nerveux graves.

ÉTAIN Sn

Poids atomique = 118; Poids moléculaire inconnu.

L'étain se trouve dans la nature à l'état d'oxyde mêlé de sulfure *et d'arsénio*sulfure. On grille d'abord le minerai au contact de l'air

afin de tout transformer en oxyde; puis on le mêle intimement avec du charbon, et on le chauffe. Le charbon se transforme alors en oxyde de carbone, et celui-ci réduit l'oxyde d'étain à l'état d'étain métallique :

$$\underset{\text{OXYDE D'ÉTAIN.}}{SnO^2} + \underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{2CO} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{2CO^2} + \underset{\text{ÉTAIN.}}{Sn}$$

L'étain de Malacca est à peu près pur.

L'étain est d'un blanc d'argent; il est mou et très-malléable; il a une constitution cristalline que l'on peut mettre en évidence en attaquant sa surface par un acide. Les cristaux mis à nu donnent lieu au phénomène des anneaux colorés. C'est ainsi que l'on fait le moiré métallique.

L'étain ne peut être pulvérisé directement, mais on l'obtient en poudre en le fondant et l'agitant fortement pendant qu'il se refroidit.

L'étain fond à 228°; il se conserve indéfiniment à l'air lorsqu'il est froid; mais il s'oxyde facilement lorsqu'il est fondu, et au rouge il brûle avec une flamme très-éclairante, en donnant naissance à de l'anhydride stannique SnO^2.

Les corps oxydants, tels que l'acide azotique ou l'azotate de potasse, attaquent également l'étain en produisant soit de l'acide métastannique $Sn^5H^{10}O^{15}$, polymère de l'acide stannique SnH^2O^3, soit du stannate de potasse SnK^2O^3.

L'étain s'unit directement au phosphore, au soufre, au chlore, au brome et à l'iode. L'acide chlorhydrique le dissout en dégageant de l'hydrogène et formant du protochlorure d'étain :

$$\underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ÉTAIN.}}{Sn} = \underset{\text{PROTOCHLORURE D'ÉTAIN (*)}}{\left.\begin{matrix}Sn\\cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Différent en cela de tous les métalloïdes que nous avons étudiés jusqu'ici, l'étain forme avec l'oxygène un oxyde SnO, qui est un véritable anhydride basique, susceptible de se combiner directement aux anhydrides acides, et aux acides avec élimination d'eau; en

(*) La désinence *proto*, placée avant chlorure, n'indique pas, comme le ferait la désinence *mono*, que le composé contient un seul atome de chlore, mais que c'est le moins chloruré de tous les composés que peut former l'étain, qu'il représente le premier degré de chloruration de l'étain.

donnant naissance à des sels. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

1° L'eau les décompose en formant un sous-sel insoluble, tandis qu'une certaine quantité d'acide, devenue libre, maintient en dissolution une autre partie du sel non décomposée ;

2° La potasse y détermine la formation d'un précipité soluble dans un excès de réactif, mais qui se dépose de nouveau, lorsqu'on expose cette solution dans le vide ;

3° Le chlorure d'or produit dans la solution de ces sels un précipité de couleur pourpre (pourpre de Cassius) ;

4° L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité brun, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et *l'acide chlorhydrique bouillant*, mais insoluble dans l'ammoniaque.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

Protochlorure d'étain $SnCl^2$. — On obtient ce composé en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique. C'est un corps solide, cristallisé et volatil au rouge sombre.

L'eau le décompose en acide chlorhydrique et oxychlorure d'étain Sn^2Cl^2O.

$$\underset{\text{PROTOCHLORURE D'ÉTAIN.}}{2\left(\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)O} = \underset{\text{OXYCHLORURE D'ÉTAIN.}}{Sn^2Cl^2O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)}$$

La solution de bichlorure d'étain, chauffée en présence de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux, donne lieu à un dépôt jaune de bisulfure d'étain :

$$\underset{\text{PROTOCHLORURE D'ÉTAIN.}}{6\left(\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{2SO^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{8\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)}$$

$$= \underset{\text{BISULFURE D'ÉTAIN.}}{SnS^2} + \underset{\text{BICHLORURE D'ÉTAIN.}}{5\left(\begin{matrix}Sn\\Cl^4\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{EAU.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

- protochlorure d'étain est très-avide, soit de chlore, qui le

transforme en perchlorure d'étain, soit d'oxygène, qui le transforme en un mélange de perchlorure d'étain et d'acide stannique :

$$2SnCl^2 + \left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3 + SnCl^4$$

BICHLORURE D'ÉTAIN. — OXYGÈNE. — EAU. — ACIDE STANNIQUE. — PERCHLORURE D'ÉTAIN.

Perchlorure d'étain. — On prépare ce corps en faisant passer un courant de chlore en excès sur de l'étain légèrement chauffé. C'est un liquide fumant, qui peut former avec l'eau un hydrate cristallisable $SnCl^4,5aq$.

Les bases le décomposent en stannate et chlorure métallique :

$$\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\ Cl^4\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

PERCHLORURE D'ÉTAIN. — POTASSE. — STANNATE DE POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU.

L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité jaune de sulfure d'étain, soluble dans l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique bouillant.

Le chlorure d'or ne le précipite pas.

Bromures d'étain. — Le protobromure d'étain se prépare comme le protochlorure et jouit de propriétés analogues. Il en est de même du perbromure.

Iodures d'étain. — On prépare le proto-iodure d'étain par la combinaison directe d'un atome d'étain et de deux atomes d'iode. Les propriétés sont analogues à celles du protochlorure et du protobromure. Le periodure s'obtient aussi par synthèse directe et a des caractères semblables à ceux de ses congénères.

Fluorures d'étain. — On connaît deux fluorures d'étain, un protofluorure $SnFl^2$ et un bifluorure $SnFl^4$. On les obtient en traitant soit le protoxyde d'étain, soit l'anhydride stannique par l'acide fluorhydrique :

$$Sn\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Fl\end{matrix}\right\}\right) = SnFl^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

PROTOXYDE D'ÉTAIN. — ACIDE FLUORHYDRIQUE. — PROTOFLUORURE D'ÉTAIN. — EAU.

$$\mathrm{SnO^2} + 4\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Fl}\end{matrix}\right\}\right) = \mathrm{SnFl^4} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$

ANHYDRIDE STANNIQUE. — ACIDE FLUORHYDRIQUE. — PERFLUORURE D'ÉTAIN. — EAU.

Protoxyde d'étain. — Lorsqu'on précipite du protochlorure d'étain par la potasse on obtient de l'hydrate d'étain au minimum $\left.\begin{matrix}\mathrm{Sn}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$. Ce corps est blanc et insoluble dans l'eau. Il peut jouer le rôle de base, c'est-à-dire faire la double décomposition avec les acides; ou le rôle d'acide, c'est-à-dire faire la double décomposition avec les bases :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Sn}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{Sn}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$

HYDRATE D'ÉTAIN AU MINIMUM. — ACIDE SULFURIQUE. — SULFATE D'ÉTAIN. — EAU.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Sn}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{Sn}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$

HYDRATE D'ÉTAIN AU MINIMUM. — POTASSE. — STANNITE DE POTASSE. — EAU.

La solution aqueuse de stannite de potasse, abandonnée dans le vide, dépose des cristaux noirs d'oxyde d'étain anhydre qui décrépitent quand on les chauffe et se transforment en petites lames couleur olive. La même solution, soumise à l'action de la chaleur, se transforme en stannate de potasse et en étain qui se précipite :

$$2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Sn}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}\right) + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Sn^{IV}}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) + \mathrm{Sn}$$

STANNITE DE POTASSE. — EAU. — STANNATE DE POTASSE. — POTASSE. — ÉTAIN.

L'hydrate d'étain au minimum, bouilli avec un excès d'ammoniaque, perd de l'eau, et il reste du protoxyde d'étain anhydre de couleur olive :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Sn}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} = \mathrm{SnO} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

HYDRATE D'ÉTAIN AU MINIMUM. — PROTOXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE. — EAU.

Lorsqu'on précipite le protochlorure d'étain par un excès d'ammoniaque, que l'on fait bouillir pendant un moment, et que l'on dessèche la masse sans séparer le chlorhydrate d'ammoniaque formé,

on obtient du protoxyde d'étain d'un beau rouge. Cet oxyde prend une couleur olive lorsqu'on le frotte avec un corps dur.

Le protoxyde d'étain est donc polymorphe, et des trois formes qu'il peut affecter la plus stable est celle qui présente une couleur olive.

Anhydride stannique $Sn\Theta^2$ (*Acides stannique et métastannique*). — L'anhydride stannique prend naissance lorsqu'on calcine fortement les acides stannique et métastannique. Il constitue une masse blanche, insoluble dans l'eau et susceptible de donner des stannates lorsqu'on la chauffe avec un excès de potasse ou de soude.

Acide stannique $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$. — Cet acide n'est autre que le premier anhydride de l'acide inconnu $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$. Il s'obtient en précipitant les stannates par l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{STANNATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ACIDE STANNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

C'est un corps blanc, gélatineux, soluble dans les acides azotique et sulfurique étendus.

Sous l'influence d'une légère chaleur, il se transforme en son polymère, l'acide métastannique :

$$\underset{\text{ACIDE STANNIQUE.}}{5\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)} = \underset{\text{ACIDE MÉTASTANNIQUE.}}{\left(\left.\begin{matrix}(Sn^{IV})^5\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}\right)}$$

Au rouge, il perd son eau et se transforme en anhydride stannique.

Il se combine aux bases en donnant des sels dont la formule est :

$$\left.\begin{matrix}Sn\\MH\end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

Acide métastannique $\left.\begin{matrix}(Sn^{IV})^5\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$. — C'est le premier anhydride de l'acide pentastannique inconnu $\left.\begin{matrix}Sn^5\\H^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$

On l'obtient en chauffant l'étain avec de l'acide azotique :

$$\underset{\text{ÉTAIN.}}{15Sn} + \underset{\text{EAU.}}{5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{20\left(\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)}$$

$$= \underset{\text{ACIDE MÉTASTANNIQUE.}}{3\left(\begin{matrix}Sn^5\\H^{10}\end{matrix}\Big\}\Theta^{15}\right)} + \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{20Az\Theta}$$

L'acide métastannique est un corps blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, ainsi que dans les acides azotique et sulfurique étendus; il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentré. L'eau ne le précipite pas de ces solutions.

L'acide métastannique est insoluble dans l'ammoniaque lorsqu'il a été préparé au moyen de l'acide azotique. Mais si on le précipite de la solution d'un stannate au moyen d'un acide, il se dissout très-bien dans cet alcali.

Il forme avec les bases des sels qui ont pour formule : $\left.\begin{matrix}(Sn^{iv})^5\\H^8\\M^2\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$. Chauffés avec un excès de bases, ces sels se transforment en stannates.

Sulfures d'étain. — Il existe deux sulfures d'étain : un protosulfure, SnS, et un bisulfure, SnS^2.

Tous deux peuvent s'obtenir en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans les chlorures correspondants :

$$\underset{\text{PERCHLORURE D'ÉTAIN.}}{\left.\begin{matrix}Sn^{iv}\\Cl^4\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{HYDROGÈNE SULFURÉ.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right)} = \underset{\text{BISULFURE D'ÉTAIN.}}{Sn^{iv}S^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}$$

$$\underset{\text{PROTOCHLORURE D'ÉTAIN.}}{\left.\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{HYDROGÈNE SULFURÉ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{PROTOSULFURE D'ÉTAIN.}}{SnS} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}$$

On peut aussi préparer le bisulfure d'étain en chauffant un mélange de 12 parties d'étain amalgamé avec 6 parties de mercure, de 7 parties de soufre et de 6 parties de chlorure d'ammonium, jusqu'à évaporation complète du mercure et du chlorure d'ammonium.

Ainsi préparé, le bisulfure d'étain prend le nom d'or mussif. Les

deux sulfures d'étain peuvent s'unir aux sulfures alcalins en produisant des sulfosels.

ZIRCONIUM, TITANE, TANTALE, NIOBIUM

Ces corps sont trop rares et trop peu importants pour être étudiés en détail dans cet ouvrage. Leurs propriétés les placent à côté des métalloïdes précédents.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES TÉTRATOMIQUES

Les corps simples de cette famille étant tétratomiques, doivent pouvoir se combiner au plus avec quatre radicaux monoatomiques en formant des composés qui répondent à la formule $R^{iv}X^4$. De plus, comme les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler dans les molécules, les corps simples de cette famille peuvent former avec les radicaux monoatomiques un nombre indéfini de composés contenant une quantité de ces derniers inférieure à quatre atomes pour un du corps tétratomique.

Représentons, par exemple, avec M. Kekulé, un atome tétratomique par la figure ⊏ et un atome monoatomique par la figure —, nous pourrons concevoir :

1° Qu'un atome tétratomique soit saturé par quatre atomes monoatomiques ⊏ ≡

2° Que deux atomes tétratomiques soient saturés par six atomes monoatomiques, les deux atomes tétratomiques se saturant en partie eux-mêmes

3° Que trois atomes tétratomiques soient saturés par huit atomes monoatomiques

En un mot, qu'un groupe formé par un nombre quelconque d'atomes monoatomiques, exige pour sa saturation un nombre d'atomes monoatomiques égal au double du nombre d'atomes tétratomiques, $+ 2$. Ainsi en désignant par R, le radical tétratomique et par X le radical monoatomique, on aura pour tous les composés saturés possibles entre ces deux radicaux la formule générale R^nX^{2n+2} sans qu'on puisse fixer jusqu'à aujourd'hui quelles sont les limites que la stabilité assigne aux valeurs de *n*.

Comme tout corps saturé peut perdre une partie de ses éléments en donnant naissance à des molécules incomplètes, on conçoit en outre que chacun des composés correspondants à la formule générale qui précède puisse perdre successivement 1, 2, 3, 4, 5.....*n* molécules de l'élément monoatomique, en donnant naissance à de nouveaux composés non saturés. (Ces nouveaux corps ont été nommés anhydrogénides par M. Lourenço, lorsque l'élément monoatomique qu'ils renferment est l'hydrogène.)

Entre le carbone et l'hydrogène, par exemple, tous les composés qui suivent sont théoriquement possibles.

COMPOSÉS SATURÉS	COMPOSÉS NON SATURÉS				
CH^4	CH^2	...	...	...	...
C^2H^6	C^2H^4	C^2H^2	...	...	...
C^3H^8	C^3H^6	C^3H^4	C^3H^2	...	...
C^4H^{10}	C^4H^8	C^4H^6	C^4H^4	C^4H^2	...
C^5H^{12}	C^5H^{10}	C^5H^8	C^5H^6	C^5H^4	C^5H^{4-2m}
C^6H^{14}	C^6H^{12}	C^6H^{10}	C^6H^8	C^6H^6	C^6H^{6-2m}
C^7H^{16}	C^7H^{14}	C^7H^{12}	C^7H^{10}	C^7H^8	C^7H^{8-2m}
C^8H^{18}	C^8H^{16}	C^8H^{14}	C^8H^{12}	C^8H^{10}	C^8H^{10-2m}
C^9H^{20}	C^9H^{18}	C^9H^{16}	C^9H^{14}	C^9H^{12}	C^9H^{12-2m}
$C^{10}H^{22}$	$C^{10}H^{20}$	$C^{10}H^{18}$	$C^{10}H^{16}$	$C^{10}H^{14}$	$C^{10}H^{14-2m}$
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
C^nH^{2n+2}	C^nH^{2n}	C^nH^{2n-2}	C^nH^{2n-4}	C^nH^{2n-6}	$C^nH^{2n-6-2m}$

On conçoit également une série de composés analogues, entre le carbone et les radicaux monoatomiques simples ou composés, autres

que l'hydrogène; et des séries semblables dans lesquelles, au lieu du carbone figureraient les autres métalloïdes tétratomiques, c'est-à-dire, le silicium, le zirconium, l'étain, le titane, le tantale et le niobium.

En fait, cette série n'est connue un peu complétement que pour le carbone, dont on peut préparer, la plupart des combinaisons hydrogénées inscrites sur la table qui précède, ainsi que les composés chlorés, et les composés bromés correspondants.

Pour le silicium, on connait seulement l'hydrogène silicié SiH^4, et les chlorure, bromure et fluorure de silicium :

$$SiCl^4, SiBr^4 \text{ et } SiFl^4.$$

Avec l'étain on n'a pu préparer jusqu'ici aucun composé hydrogéné non plus qu'avec le zirconium, le titane, le tantale et le niobium. On connait les chlorures, bromures et fluorures d'étain, $SnCl^2$, $SnCl^4$; $SnBr^2$, $SnBr^4$; et $SnFl^2$, $SnFl^4$; on connaît aussi un chlorure de zirconium $ZrCl^4$; les deux chlorures saturés de titane, $TiCl^4$ et Ti^2Cl^6 et le fluorure du même corps $TiFl^4$.

Tous les métalloïdes de cette famille peuvent s'unir aux métalloïdes biatomiques. Chacun d'eux, forme deux oxydes et deux sulfures, qui répondent aux formules, $R^{iv}X''$ et $R^{iv}X''^2$. Toutefois le protoxyde de silicium n'est pas connu avec certitude et l'on ne connait pas du tout le protoxyde de zirconium, et les protosulfures de carbone, de tantale et de titane. En revanche, on a préparé un sesquioxyde de titane, Ti^2O^3 correspondant au chlorure, Ti^2cl^6.

Les sulfures de ces corps peuvent tous donner naissance à des sulfosels en se combinant aux sulfures alcalins.

Les bioxydes sont tous des anhydrides acides, celui de zirconium peut toutefois jouer le rôle d'anhydride basique. Quant aux protoxydes, ils remplissent, tantôt, la fonction d'anhydride basique, tantôt la fonction d'anhydride basique et d'anhydride acide en même temps, tantôt enfin, ils ne remplissent ni l'une ni l'autre de ces fonctions.

CINQUIÈME FAMILLE (MÉTALLOÏDES PENTATOMIQUES)

—

AZOTE $\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 14; Poids moléculaire = 28.

L'azote constitue les 4/5 environ de l'air atmosphérique; on le prépare :

1° En abandonnant du phosphore à la température ordinaire dans une cloche pleine d'air, jusqu'à ce que le volume gazeux ne diminue plus, ce qui indique que tout l'oxygène est absorbé;

2° En faisant brûler du phosphore sous une cloche pleine d'air et placée sur une cuve à eau; l'anhydride phosphorique qui prend naissance aux dépens de l'oxygène de l'air se dissout dans l'eau à l'état d'acide métaphosphorique, et il reste dans la cloche de l'azote à peu près pur;

3° En faisant passer un courant d'air un peu lent à travers un tube chauffé au rouge sombre et plein de tournure de cuivre; l'oxygène se fixe sur le métal et le gaz qui sort de l'appareil est de l'azote pur que l'on peut recueillir dès que l'air qui remplit le tube de dégagement a été expulsé;

4° En faisant agir le chlore sur l'ammoniaque en solution aqueuse :

$$\underset{\text{AMMONIAQUE.}}{8AzH^3} + \underset{\text{CHLORE.}}{3\left(\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{CHLORURE D'AMMONIUM.}}{6AzH^4Cl} + \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}}$$

On opère généralement en faisant passer un courant de chlore gazeux dans un flacon de woulf à trois tubulures à moitié rempli d'ammoniaque, et en recueillant le gaz qui sort du flacon. On doit avoir grand soin de maintenir l'ammoniaque toujours en grand excès; sinon la réaction du chlore sur le chlorure d'ammonium donnerait naissance à du chlorure d'azote, corps très-détonant qui pourrait occasionner des accidents très-graves.

5° En faisant bouillir une solution d'azotite d'ammonium ; il se produit de l'eau et de l'azote libre :

$$\left.\begin{matrix} Az\Theta \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} \Theta = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) + \left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}$$

AZOTITE D'AMMONIUM. EAU. AZOTE.

L'azote est un gaz permanent, incolore, inodore et insipide. Sa densité est de 0,972 ; l'eau n'en dissout que les $\frac{25}{100}$ de son volume.

L'azote ni ne brûle ni n'entretient la combustion. Les animaux et les plantes y meurent, bien que ce gaz ne soit pas vénéneux, et seulement parce qu'ils y sont privés d'oxygène.

L'azote ne se combine directement à l'oxygène que lorsque ce dernier corps a été préalablement transformé en ozone, soit à l'aide de l'étincelle électrique, soit par tout autre moyen. Encore la présence d'une base puissante paraît-elle nécessaire pour que la combinaison se fasse.

L'azote se combine directement au bore et au titane à la chaleur rouge.

Il se combine également au rouge avec le carbone, lorsque ce corps a été préalablement mêlé à du carbonate de potasse ou de soude. Il se forme dans ce cas un composé qui a pour formule ΘAzK, *le cyanure de potassium.*

L'hydrogène ne se combine à l'azote qu'indirectement.

Dans certaines mines il se produit de l'azote pur par suite de l'oxydation du sulfure de fer et du sulfure de cuivre qui s'y trouvent.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LES MÉTALLOÏDES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS

Ammoniaque AzH^3.—Lorsqu'on calcine les matières organiques azotées ou qu'on les abandonne à la putréfaction; et d'une manière plus générale, toutes les fois que l'azote et l'hydrogène se rencontrent à l'état naissant en présence d'un acide, il se produit des sels qui répondent à la formule AzH^4R, R étant un genre salin quel-

conque. Ces sels distillés en présence d'une base mettent en liberté de l'ammoniaque à l'état de gaz :

$$2AzH^4Cl + \left.\begin{matrix}Ca''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}Ca''\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\right)\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)$$

CHLORURE D'AMMONIUM. — HYDRATE DE CHAUX. — CHLORURE DE CALCIUM. — EAU — AMMONIAQUE.

On fait traverser par le gaz un tube plein de potasse caustique en fragments qui absorbe l'eau formée dans la réaction précédente, et on le recueille ensuite dans une cloche placée sur la cuve à mercure.

L'ammoniaque est gazeuse à la température et sous la pression ordinaire, mais un froid considérable, ou une forte pression la liquéfient, on peut même l'obtenir sous forme d'une substance solide, blanche, translucide et fusible à — 75°.

A l'état gazeux, l'ammoniaque est incolore et d'une odeur piquante, sa densité est de 0,591. L'eau en dissout environ 500 fois son volume.

A la température du rouge sombre, ou sous l'influence d'une série très-nombreuse d'étincelles électriques, le gaz ammoniac se décompose en ses éléments; on observe, dans ce cas, que le volume gazeux augmente de moitié.

Le gaz ammoniac éteint les corps en combustion. Il ne brûle pas à l'air, mais il brûle dans l'oxygène pur en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote libre, mais si l'on dirige un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène sur une éponge de platine, il se produit de l'eau et de l'acide azotique :

$$AzH^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

AMMONIAQUE. — OXYGÈNE. — ACIDE AZOTIQUE. — EAU.

Le chlore et le brome réagissent sur l'ammoniaque en donnant des acides chlorhydrique ou bromhydrique et de l'azote libre. Avec l'iode on obtient un composé détonant.

Le soufre réagit à une haute température sur l'ammoniaque et produit du sulfhydrate de sulfure d'ammonium et de l'azote libre :

$$10AzH^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}S\\ S\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\ H\end{matrix}\right\}S\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}Az\\ Az\end{matrix}\right\}\right)$$

AMMONIAQUE — SOUFRE. — SULFHYDRATE DE SULFURE D'AMMONIUM. — AZOTE.

Au rouge, le charbon transforme l'ammoniaque en cyanure d'ammonium.

$$\underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2AzH^3} + \underset{\text{CARBONE.}}{C} = \underset{\text{CYANURE D'AMMONIUM.}}{AzH^4CAz} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Les métaux alcalins, chauffés dans un courant de gaz ammoniac, se substituent à un atome de l'hydrogène que renferme ce corps et donnent des composés connus sous le nom d'amidures :

$$\underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{AMIDURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Sous l'influence d'une plus forte chaleur, ces produits se dédoublent en ammoniaque ordinaire et azoture trimétallique :

$$\underset{\text{AMIDURE DE POTASSIUM.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{AZOTURE DE POTASSIUM.}}{\left(\left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

Enfin à une température encore plus élevée, ces azotures se scindent en métal et azote libre :

$$\underset{\text{AZOTURE DE POTASSIUM.}}{2K^3Az} = \underset{\text{POTASSIUM.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}}$$

Le gaz ammoniac bleuit la teinture de tournesol rougie et se combine directement aux acides en formant des sels. Cette propriété tient à la pentatomicité de l'azote, qui tend à se saturer en formant des composés du type Azx^5. Le gaz ammoniac se combine également aux anhydrides acides. Mais les produits engendrés de la sorte ne jouissent d'aucune des propriétés qui caractérisent les sels.

Les sels ammoniacaux présentent les plus grandes analogies, soit dans leurs formes cristallines, soit dans leurs réactions, avec les sels alcalins. On peut faire ressortir ces analogies en admettant dans ces sels le groupe AzH^4 (ammonium), qui fonctionne comme un radical composé monoatomique électropositif. Toutes les objec-

tions que l'on a faites à cette théorie n'ont plus de sens depuis que les chimistes considèrent les formules comme indiquant non la constitution intime des corps, mais leurs principales réactions.

Si l'on décompose le sel ammoniac par la pile en présence du mercure, en faisant plonger l'électrode négatif dans ce liquide, on voit le mercure se boursoufler considérablement. Soumet-on à la distillation la masse pâteuse qui se forme, elle se décompose en mercure, azote et hydrogène. On remarque, de plus, que pour un atome d'azote qui devient libre, il se dégage 4 atomes d'hydrogène. La pile décompose donc le chlorure d'ammonium AzH^4,Cl en chlore et ammonium (AzH^4), comme elle décompose le chlorure de sodium en chlore et en sodium, et si l'ammonium ne reste pas isolé lorsqu'on évapore le mercure, c'est uniquement parce qu'il est instable à l'état de liberté.

On peut encore obtenir le composé mercuriel précédent en décomposant le chlorure d'ammonium par l'amalgame de potassium, le métal alcalin déplace alors directement l'ammonium. Ce composé mercuriel doit donc être considéré comme un amalgame d'ammonium.

La solution aqueuse d'ammoniaque est très-employée, on l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans un appareil de Woulf. Elle a reçu le nom d'ammoniaque liquide. Lorsqu'on la chauffe, le gaz qu'elle renferme se dégage en totalité.

En médecine, on emploie l'ammoniaque liquide pour produire des vésications rapides ; on l'administre également à l'intérieur contre l'ivresse, à la dose de quelques gouttes. On l'a conseillée contre le croup.

L'acétate d'ammonium (esprit de Mindérérus) réussit très-bien comme excitant et comme emménagogue.

Chlorure, Bromure et Iodure d'azote. — Lorsqu'on fait agir les sels ammoniacaux en solution aqueuse sur le chlore, il se forme un liquide dont la composition répond à la formule $AzCl^3$.

Ce liquide peut réagir sur le bromure de potassium en produisant un bromure d'azote $AzBr^3$.

L'iode libre réagit aussi sur l'ammoniaque en donnant un produit azoté. Ce produit paraît avoir une constitution variable, suivant son mode de préparation. Suivant M Stahlschmidt, le composé obtenu *par l'action* d'une solution alcoolique d'iode sur l'ammoniaque

aqueuse aurait pour formule AzI^3, et celui qu'on obtient en traitant une solution alcoolique d'iode par une solution alcoolique d'ammoniaque répondrait à la formule AzI^2H.

Le chlorure, le bromure et les iodures d'azote sont des corps extrêmement détonants, qu'il est dangereux de manier.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

Les composés oxygénés de l'azote sont :

Le protoxyde d'azote, $Az^2\Theta$;

Le bioxyde d'azote, $Az\Theta$;

L'anhydride azoteux, $Az^2\Theta^3$; et les azotites qui lui correspondent, $AzM\Theta^2$;

L'hypoazotide, $Az\Theta^2$;

L'anhydride azotique, $Az^2\Theta^5$, et les azotates qui lui correspondent, $AzM\Theta^3$.

Protoxyde d'azote $Az^2\Theta$. — On l'obtient :

1° En chauffant l'azotate d'ammoniaque desséché dans une petite cornue de verre :

$$\underset{\text{AZOTATE D'AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{PROTOXYDE D'AZOTE.}}{Az^2\Theta}$$

2° En chauffant un nitrosulfate :

$$\underset{\text{NITROSULFATE DE POTASSE.}}{SAz^2K^2\Theta^5} = \underset{\text{SULFATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{PROTOXYDE D'AZOTE.}}{Az^2\Theta}$$

3° En abandonnant pendant quelque temps en présence de l'eau un mélange d'anhydride sulfureux et de bioxyde d'azote, et absorbant ensuite l'excès d'anhydride sulfureux par la potasse .

$$\underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{S\Theta^2} + \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{2Az\Theta} + \underset{\text{EAU.}}{H^2\Theta} = \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{PROTOXYDE D'AZOTE.}}{Az^2\Theta}$$

4° En laissant séjourner le bioxyde d'azote sur de la limaille de

fer humide, le fer absorbe la moitié de l'oxygène du bioxyde d'azote, qui se transforme ainsi en protoxyde :

$$\underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{4AzO} = \underset{\text{PROTOXYDE D'AZOTE.}}{2Az^2O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore inodore et d'une saveur légèrement sucrée. L'eau en dissout les $\frac{4}{5}$ de son volume. Sa densité est de 1,527.

Le protoxyde d'azote se liquéfie à 0° sous la pression de 30 atmosphères; à l'état liquide, il est très-mobile, bout à 88° et donne des cristaux volumineux lorsqu'on l'évapore dans le vide. Il produit en s'évaporant un froid tel que l'alcool en contact avec lui devient assez visqueux pour ne point s'écouler lorsqu'on retourne le vase qui le contient.

Le protoxyde d'azote est peu stable, il abandonne facilement son oxygène aux corps combustibles. Aussi la combustion des matières organiques, du soufre, du phosphore, de l'hydrogène, s'opère-t-elle dans ce gaz; elle y est même plus active que dans l'air, par suite de la plus grande proportion d'oxygène qu'il renferme. Un morceau de charbon brûle en tournoyant à la surface du protoxyde d'azote liquide.

Le protoxyde d'azote produit, lorsqu'on le respire, une espèce d'ivresse. Les premières personnes qui firent cette expérience, ayant éprouvé des accès de rire spasmodique, donnèrent à ce corps le nom de gaz hilarant.

On peut analyser ce gaz en en chauffant un volume connu dans une cloche courbe avec un globule de sodium. Le métal s'empare de l'oxygène et il reste un volume d'azote égal au volume de protoxyde employé :

Or, si de la densité du protoxyde d'azote. .	1,527
on retranche la densité de l'azote.	0,977
il reste.. .	0,555

Qui se rapproche beaucoup de la demi-densité de l'oxygène; deux volumes de protoxyde d'azote contiennent donc deux volumes d'azote et un volume d'oxygène unis avec condensation de $\frac{1}{3}$.

Bioxyde d'azote AzO. — On peut préparer ce corps :

1° En faisant agir l'acide azotique sur le cuivre, dans un flacon

à deux tubulures analogue à celui qui sert à préparer l'hydrogène :

$$\underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{8\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{CUIVRE.}}{3Cu''} = \underset{\text{AZOTATE DE CUIVRE.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Cu\\ (Az\Theta^2)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{EAU.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{2Az\Theta}$$

2° En faisant agir un acide étendu sur un azotite. L'acide azoteux qui tend à se former se scinde au contact de l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote. L'eau paraît agir là par sa seule présence :

$$\underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{3AzH\Theta^2} = \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{2Az\Theta} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{AzH\Theta^3} + \underset{\text{EAU.}}{H^2\Theta}$$

3° En chauffant un mélange de protochlorure de fer d'acide chlorhydrique et d'azotate de potasse :

$$\underset{\text{PROTOCHLORURE DE FER.}}{6\left(\left.\begin{matrix}Fe''\\ Cl^2\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{8\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{AZOTATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{PERCHLORURE DE FER.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Fe^2\\ Cl^6\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{EAU.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{2Az\Theta}$$

Le bioxyde d'azote est un gaz permanent, incolore; sa densité est de 1,039; il se dissout dans 20 fois son volume d'eau.

Le bioxyde d'azote ne jouit ni de la propriété de produire un acide lorsqu'on le met en contact avec l'eau, ni de la propriété de donner des sels au contact des bases, ce n'est donc pas un anhydride acide.

Ce gaz se combine directement à l'oxygène de l'air en produisant des vapeurs rutilantes d'hypoazotide :

$$\underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{2Az\Theta} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{HYPOAZOTIDE.}}{2Az\Theta^2}$$

Si la quantité d'oxygène que l'on fait intervenir n'est que de 1 volume pour 4 volumes de bioxyde d'azote, il ne se produit plus de l'hypoazotide, mais bien de l'anhydride azoteux :

$$\underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{4Az\Theta} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ANHYDRIDE AZOTEUX.}}{2Az^2\Theta^3}$$

Le bioxyde d'azote se décompose à la chaleur rouge en hypoazotide et azote libre :

$$\underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{4Az\Theta} = \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{HYPOAZOTIDE.}}{2Az\Theta^2}$$

Il se dissout dans une solution de protosulfate de fer. Cette solution qui est d'un vert clair, passe alors au rouge brun qui se fonce de plus en plus à mesure que l'absorption fait des progrès ; si l'on y verse ensuite de la potasse et qu'on chauffe, il se développe de l'ammoniaque et le protoxyde de fer passe à l'état de sesquioxyde.

Les solutions de manganate et de permanganate de potasse absorbent aussi le bioxyde d'azote.

Quoique plus riche en oxygène que le protoxyde, le bioxyde d'azote doit à sa plus grande stabilité d'entretenir moins bien la combustion que le premier de ces gaz. Toutefois les corps très-avides d'oxygène, comme le phosphore ou le charbon, y brûlent avec un vif éclat, lorsqu'on les y plonge préalablement enflammés.

On analyse le bioxyde d'azote par le même procédé que le protoxyde. On trouve ainsi que 2 volumes de ce gaz renferment volumes égaux d'azote et d'oxygène unis sans condensation

Anhydride azoteux $Az^2\Theta^3$ et **azotites**, $AzM\Theta^2$. — On prépare l'anhydride azoteux :

1° En faisant arriver dans un récipient refroidi un mélange de 4 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène :

2° En décomposant l'hypoazotide par l'eau à une basse température :

$$\underset{\text{HYPOAZOTIDE.}}{4Az\Theta^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{2AzH\Theta^3} + \underset{\text{ANHYDRIDE AZOTEUX.}}{Az^2\Theta^3}$$

L'anhydride azoteux constitue un liquide bleu très-mobile et très-instable, bouillant vers 0°.

En présence de l'eau et à la température ordinaire, il se décompose en bioxyde d'azote et acide azotique, selon l'équation :

$$\underset{\text{ANHYDRIDE AZOTEUX.}}{3Az^2\Theta^3} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{4Az\Theta} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{2AzH\Theta^3}$$

On obtient des azotites en chauffant les azotates. Les azotites de potasse et de soude s'obtiennent surtout facilement par ce moyen. Ce sont des sels très-bien définis.

L'azotite d'ammonium se décompose par la plus faible chaleur en eau et azote libre. L'analyse de l'anhydride azoteux n'a pu être faite directement, la composition de ce corps se déduit de celle des azotites.

Hypoazotide, AzO^2. — L'hypoazotide s'obtient :

1° En faisant passer un mélange de 2 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène dans un récipient fortement refroidi ;

2° En décomposant l'azotate de plomb absolument sec par la chaleur, et recevant les produits de décomposition dans un récipient refroidi :

$$2\left(\begin{matrix} Pb \\ (AzO^2)^2 \end{matrix}\right\} O^2\Big) = 2PbO + 4AzO^2 + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}$$

AZOTATE DE PLOMB. — OXYDE DE PLOMB. — HYPOAZOTIDE. — OXYGÈNE.

L'hypoazotide est solide au-dessous de 9°, au-dessus il affecte l'état liquide jusqu'à 22°, température à laquelle il entre en ébullition. Entre 0 et 22 degrés, la couleur de l'hypoazotide qui était jaune fauve, se fonce de plus en plus; sa vapeur est d'un rouge brun très-intense. La densité de cette vapeur est de 1,72.

L'hypoazotide rougit le papier de tournesol, mais cette action ne lui appartient pas; elle est le résultat de sa décomposition par les bases que contient la teinture de tournesol.

Les bases et les anhydrides basiques transforment l'hypoazotide en un mélange d'azotate et d'azotite.

$$2AzO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} AzO \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} AzO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

HYPOAZOTIDE. — HYDRATE DE POTASSE. — AZOTITE DE POTASSE. — AZOTATE DE POTASSE. — EAU.

L'eau le décompose également en acide azotique et anhydride azoteux. Seulement nous avons vu qu'à cause de l'instabilité de ce dernier corps, il se produit à la température ordinaire de l'acide azotique et du bioxyde d'azote. L'équation définitive est la suivante :

$$3AzO^2 + H^2O = 2AzHO^3 + AzO$$

HYPOAZOTIDE. — EAU. — ACIDE AZOTIQUE. — BIOXYDE D'AZOTE.

Toutefois il faut remarquer que la production de bioxyde d'azote étant consécutive à celle de l'anhydride azoteux, il faudrait doubler tous les exposants dans l'équation précédente.

On peut analyser l'hypoazotide en pesant une certaine quantité de cette substance, la réduisant en vapeurs et faisant passer ces vapeurs sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge. L'oxygèn se fixe sur le métal, et l'azote devenu libre est recueilli dans une éprouvette graduée, où on le mesure; l'oxygène est dosé par différence.

Anhydride azotique, $\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$. — L'anhydride azotique inconnu pendant longtemps a été obtenu par M. Deville. Ce chimiste l'a préparé en faisant passer un courant de chlore absolument sec sur de l'azotate d'argent également desséché et porté à la température de 95°. C'est un corps solide, cristallisé en prismes du troisième système, fusible à 30° et volatil à 47°.

L'anhydride azotique est un corps fort instable. En présence de l'eau il fait la double décomposition et se transforme en acide azotique :

$$\underset{\text{ANHYDRIDE AZOTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}Az\\AzO^2\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

On l'analyse en en réduisant un poids connu en vapeurs et le faisant passer sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge, qui retient l'oxygène. On recueille l'azote que l'on dose par une mesure de volume.

Acide azotique, $\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$. — Lorsqu'on soumet un mélange d'oxygène et d'azote à l'action d'une série considérable d'étincelles électriques en présence d'une solution d'hydrate de potasse, l'oxygène s'ozonise et réagit sur l'azote et la potasse en donnant naissance à de l'azotate de potasse.

Ces azotates se forment encore toutes les fois que les matières organiques se décomposent à l'air, à la température de 20° ou 30°, en présence de l'eau et des carbonates alcalins. Enfin, au Pérou, il existe des gisements considérables d'azotate de soude.

On obtient l'acide azotique en distillant ces sels avec une quantité

d'acide sulfurique suffisante pour transformer leur métal en sulfate acide :

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Na\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$$

AZOTATE DE SOUDE. ACIDE SULFURIQUE. SULFATE ACIDE DE SOUDE. ACIDE AZOTIQUE.

Si l'on employait la moitié moins d'acide sulfurique, la réaction aurait encore lieu, mais il faudrait chauffer davantage, et une partie de l'acide azotique se décomposerait.

En dernier lieu, on purifie l'acide azotique en le distillant sur de l'azotate de plomb qui retient l'acide sulfurique entraîné dans la première opération, et en ne recueillant pas les premiers produits qui renferment de l'hypoazotide.

L'acide azotique normal ainsi obtenu est un liquide incolore, odorant, très-corrosif, qui colore la peau en jaune en la détruisant ; sa densité est de 1,510. Il bout à 86° et se congèle à 55°.

A la lumière, cet acide se décompose en hypoazotide, qui le colore en jaune, oxygène et eau. Cette eau se combine à l'acide non décomposé et en augmente la stabilité.

Une décomposition semblable s'observe lorsqu'on distille l'acide azotique. Il commence à bouillir à 86°, mais à mesure qu'il bout il se décompose en partie et l'eau formée se combine à la portion non décomposée dont elle élève le point d'ébullition. La température monte ainsi graduellement jusqu'à 123°, où elle se fixe; le liquide qui passe alors répond à la formule $(AzHO^3)^2 + 3aq$. C'est un hydrate défini beaucoup plus stable que l'acide normal et qui constitue l'acide azotique ordinaire du commerce.

A l'exception de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'azote, tous les métalloïdes décomposent l'acide azotique en s'emparant d'une partie de son oxygène. Il se forme alors soit un acide dérivé du métalloïde employé, soit dans quelques cas rares, un oxyde basique qui produit un sel au contact de l'excès d'acide azotique, comme cela a lieu avec le bismuth et le zirconium.

L'acide azotique attaque tous les métaux à l'exception de l'or, du platine, de l'iridium, du rhodium et du ruthénium. Les métaux s'emparent d'une partie de son oxygène et se transforment en

oxydes basiques, lesquels, en présence de l'acide indécomposé, donnent des azotates métalliques.

Dans toutes ces réactions, il se dégage du bioxyde d'azote, mais en réalité c'est de l'acide azoteux qui prend d'abord naissance et qui se décompose ultérieurement au contact de l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote.

Un fait remarquable, c'est que l'acide normal agit moins facilement sur les métaux que l'hydrate $(AzH\theta^3)^2 + 3$ aq. Cela paraît tenir à ce que l'acide azoteux qui se produit dans la réaction ne trouve pas assez d'eau pour se décomposer, lorsqu'on opère avec l'acide normal.

Dans toutes les réactions dont il vient d'être question, il y a toujours décomposition d'une certaine quantité d'eau et production d'hydrogène. Ce dernier à l'état naissant transforme une portion de l'acide azotique en azotate d'ammoniaque.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Az\theta^2\\H\end{matrix}\right\}\theta\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)\theta + \left.\begin{matrix}Az\theta^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}$$

ACIDE AZOTIQUE. — HYDROGÈNE. — EAU. — AZOTATE D'AMMONIAQUE

L'acide azotique normal réagit très-vivement sur les substances organiques; il se produit de l'eau et un composé qui représente par sa composition la substance primitive dans laquelle le radical monoatomique $Az\theta^2$ s'est substitué à une partie de l'hydrogène :

$$\mathrm{G^6H^6} + \left.\begin{matrix}Az\theta^2\\H\end{matrix}\right\}\theta = \mathrm{G^6H^5}(Az\theta^2) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta$$

BENZINE. — ACIDE AZOTIQUE. — NITROBENZINE. — EAU.

Ce phénomène a reçu le nom de substitution nitrée.

Lorsqu'on mêle de l'acide azotique avec de l'acide chlorhydrique et que l'on chauffe le mélange, une réaction s'établit, de l'eau prend naissance en même temps que du bioxyde d'azote et du chlore deviennent libres :

$$2AzH\theta^3 + 6HCl = 4H^2\theta + 2Az\theta + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

ACIDE AZOTIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — EAU. — BIOXYDE D'AZOTE. — CHLORE.

Si alors la liqueur ne contient rien autre que le mélange précédent, le bioxyde d'azote et le chlore se combinent, et l'on obtient

les composés découverts par Gay-Lussac et improprement connus sous les noms : d'acide chloroazoteux. . . . $AzOCl$
et d'acide hypochloroazotique. $AzOCl^2$.

Si, au contraire, le mélange des deux acides renferme un autre corps, un métal ou un métalloïde ; ce corps, ou s'empare du chlore naissant et se dissout à l'état de chlorure, ou s'oxyde aux dépens de l'eau dont l'hydrogène se combine au chlore. Des phénomènes analogues s'observent lorsqu'à l'acide chlorhydrique on substitue l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique possédant la propriété de dissoudre l'or, a reçu par cette raison le nom d'eau régale.

La composition de l'acide azotique se déduit de celle de l'azotate de plomb. Si l'on calcine fortement un poids connu de ce sel, il reste de l'oxyde de plomb pur, on le pèse et de son poids on déduit celui du plomb que l'azotate renfermait. D'un autre côté, un autre poids connu d'azotate de plomb est décomposé par la chaleur dans un tube qui contient en outre de la planure de cuivre, l'azote devient libre et on le dose par une mesure de volume.

Si du poids de l'azotate de plomb on défalque celui de l'azote et celui du plomb, il reste celui de l'oxygène pour différence.

Enfin, on pèse une certaine quantité d'acide azotique et on le transforme intégralement en azotate de plomb en le chauffant avec de la litharge ; du poids de l'azotate produit, on déduit celui de l'azote et de l'oxygène que le sel renferme et que renfermait par conséquent l'acide azotique primitif, il suffit ensuite de retrancher leur poids de celui de cet acide pour connaître la proportion d'hydrogène par différence.

PHOSPHORE $\left.\begin{matrix} P^2 \\ P^2 \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 31; Poids moléculaire = 124.

Le phosphore se retire de la cendre d'os, où il existe à l'état de phosphate neutre de chaux $\left.\begin{matrix} (PO''')^2 \\ Ca''^3 \end{matrix}\right\} O^6$. La cendre d'os renferme en outre du carbonate de chaux.

Pour extraire le phosphore, on fait digérer la cendre d'os avec de l'acide sulfurique pendant vingt-quatre heures, il se forme du sulfate de chaux insoluble, de l'anhydride carbonique qui se dégage et du phosphate biacide de chaux soluble dans l'eau :

$$1^\circ\ \left.\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + CO^2$$

CARBONATE DE CHAUX. — ACIDE SULFURIQUE. — SULFATE DE CHAUX. — EAU. — ANHYDRIDE CARBONIQUE

$$2^\circ\ \left.\begin{matrix} (PO''')^2 \\ Ca''^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 2\left(\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2\right)$$

PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX. — ACIDE SULFURIQUE. — SULFATE DE CHAUX.

$$+ \left.\begin{matrix} (PO''')^2 \\ Ca'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6$$

PHOSPHATE BIACIDE DE CHAUX.

Après vingt-quatre heures on traite le mélange par l'eau et l'on filtre. La liqueur filtrée est d'abord évaporée à consistance de sirop, puis mélangée avec du charbon en poudre et évaporée à siccité, finalement, on concasse cette masse et on l'introduit dans une cornue de grès que l'on chauffe au rouge. Il se produit du pyrophosphate de chaux qui reste dans la cornue et de l'acide phosphorique. Ce dernier au contact du charbon rouge, donne de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du phosphore en vapeurs que l'on amène dans un récipient refroidi. La réaction finale peut être exprimée par l'équation suivante :

$$4\left(\left.\begin{matrix} (PO''')^2 \\ Ca'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6\right) + 10C = 2\left(\left.\begin{matrix} (PO''')^2 \\ Ca''^2 \end{matrix}\right\} O^5\right) + 10CO$$

PHOSPHATE BIACIDE DE CHAUX. — CARBONE. — PYROPHOSPHATE DE CHAUX. — OXYDE DE CARBONE.

$$+ 8\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + P^4$$

EAU. — PHOSPHORE.

Nous écrivons cette équation ainsi, bien qu'on puisse en diviser tous les membres par deux, parce que la molécule du phosphore contenant quatre atomes, la plus petite quantité de ce corps qui *puisse devenir* libre correspond à P^4.

Pour purifier le phosphore on l'enferme dans une peau de chamois que l'on noue et que l'on comprime dans de l'eau chauffée à 50 ou 60 degrés. Le phosphore fond et passe à travers les pores de la peau qui retient les impuretés.

Enfin, un ouvrier aspire avec un tube le phosphore fondu sous l'eau, puis il ferme avec le doigt l'extrémité du tube qu'il tient dans la bouche afin que la colonne liquide ne puisse tomber, et il porte le tube dans de l'eau froide où le phosphore se solidifie sous la forme d'un bâton. En dernier lieu, il fait sortir le bâton du tube de verre en le poussant avec une tige de fer.

Si l'on voulait avoir du phosphore entièrement pur, on devrait le distiller dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Il y a une dizaine d'années, on a proposé d'extraire le phosphore de la cendre d'os en chauffant un mélange de cette cendre et de charbon dans un courant de gaz acide chlorhydrique. Ce procédé, qui aurait l'avantage de donner la totalité du phosphore contenu dans les os n'a cependant reçu aucune application jusqu'à ce jour.

Le phosphore est solide à la température ordinaire, il fond à 44° et bout à 290°. Sa densité de vapeur est égale à 4,32; on en déduit pour le poids de sa molécule le nombre 124, ce qui indique que cette molécule renferme quatre atomes, le poids atomique du phosphore étant 31. La densité du phosphore solide est de 1,83.

Le phosphore est assez mou pour être rayé par l'ongle. L'eau ne le dissout pas, l'alcool et l'éther le dissolvent un peu et le sulfure de carbone le dissout fort bien, sa solution dans ce dernier dissolvant soumise à l'évaporation spontanée le dépose cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux.

Le phosphore est jaunâtre et transparent; abandonné sous l'eau, il se recouvre d'une couche blanche formée d'une multitude de cristaux microscopiques.

Le phosphore a une telle affinité pour l'oxygène, qu'il se combine à ce métalloïde à la température ordinaire. Si le phosphore est en grande masse, la chaleur dégagée peut suffire pour l'enflammer. Néanmoins, dans l'oxygène absolument sec, cette combinaison n'a pas lieu. A raison de sa facile combustibilité, le phosphore doit être conservé sous l'eau et manié avec de grandes précautions.

Le phosphore est lumineux à l'obscurité. Il n'est pas encore bien

certain que cette production de lumière soit due à une combustion lente.

Le phosphore ne se combine directement ni à l'azote ni à l'hydrogène, il se combine, au contraire, avec une grande énergie au chlore, au brome, à l'iode et au soufre; sa combinaison avec le chlore et avec le brome constitue une véritable combustion; quant à sa combinaison avec le soufre, lorsqu'on n'opère pas sous l'eau, elle peut donner lieu à de dangereuses explosions.

Le phosphore est un poison fort énergique, à faible dose : il excite violemment les organes de la génération.

Modification allotropique. — Abandonné à la lumière solaire directe, ou mieux chauffé pendant quelques heures dans un gaz inerte à une température de 235 à 250 degrés, le phosphore subit une importante modification.

Il devient rouge, opaque, insoluble dans le sulfure de carbone et tous les dissolvants en général et incristallisable. Sa densité devient égale à 2, il fond seulement au-dessus de 250° et reprend alors ses propriétés ordinaires. On peut le conserver indéfiniment à l'air sans qu'il s'oxyde, il ne s'enflamme qu'à 250°. A 230° il se combine au soufre sans faire explosion, son affinité pour le chlore, le brome et l'iode est également moindre que lorsqu'il est à l'état cristallisable.

Enfin, il cesse d'être vénéneux, son action sur l'économie devient nulle, cela résulte de ce qu'il ne s'oxyde pas. Le phosphore cristallisable paraît, en effet, ne pas être toxique par lui-même et n'agir que par les produits d'oxydation auxquels il donne naissance.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES

Il existe trois hydrogènes phosphorés : l'un gazeux PH^3, l'autre liquide auquel on donne généralement la formule PH^2, mais qui, selon moi doit être représenté par la formule double P^2H^4 ; le dernier solide, qu'on écrit d'ordinaire P^2H, mais dont je crois devoir également doubler la formule.

Hydrogène phosphoré gazeux PH^3. — On obtient ce *corps :*

1° En faisant agir l'acide chlorhydrique sur le phosphure de calcium ou sur tout autre phosphure métallique :

$$\left.\begin{matrix}P'''^{2}\\Ca''^{3}\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^{2}\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}P'''\\H^{3}\end{matrix}\right\}\right)$$

PHOSPHURE DE CALCIUM. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE CALCIUM. — HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

2° En chauffant du phosphore avec de l'eau et une base comme la potasse ou la chaux :

$$P^{4} + 3KHO + 3H^{2}O = 3PH^{2}KO^{2} + \left.\begin{matrix}P'''\\H^{3}\end{matrix}\right\}$$

PHOSPHORE. — POTASSE. — EAU. — HYPOPHOSPHITE DE POTASSE. — HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

3° En traitant par l'eau les phosphures de calcium ou de baryum impurs qu'on prépare en faisant passer du phosphore en vapeurs sur de la chaux ou de la baryte chauffées au rouge. Il se produit de l'hydrogène phosphoré un hypophosphite et de l'hydrogène libre. Probablement l'équation de cette réaction est la suivante :

$$2P^{2}Ca''^{3} + 14\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = (PH^{2}O^{2})^{2}Ca'' + 2PH^{3}$$

PHOSPHURE DE CALCIUM. — EAU. — HYPOPHOSPHITE DE CHAUX. — HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

$$+ 5\left(\left.\begin{matrix}Ca''\\H^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

HYDRATE DE CHAUX. — HYDROGÈNE.

4° En distillant de l'acide phosphoreux dans une cornue de verre; de l'acide phosphorique reste pour résidu et il se dégage de l'hydrogène phosphoré absolument pur :

$$4PH^{3}O^{3} = \left.\begin{matrix}P'''\\H^{3}\end{matrix}\right\} + 3PH^{3}O^{4}$$

ACIDE PHOSPHOREUX. — HYDROGÈNE PHOSPHORÉ. — ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'hydrogène phosphoré gazeux à peu près insoluble dans l'eau se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, sa densité est de 1,185.

Il est extrêmement combustible et dépose en brûlant du phosphore rouge, à moins qu'il ne soit mêlé à de l'oxygène, auquel cas il fait explosion par l'approche d'un corps enflammé et brûle sans résidu de phosphore.

Le chlore se décompose en acide chlorhydrique et chlorure de phosphore.

Le bioxyde d'azote lui communique la propriété de s'enflammer directement à l'air à cause de l'élévation de température qui a lieu lorsque le premier de ces gaz se combine à l'oxygène de l'air.

L'hydrogène phosphoré préparé par le phosphure de calcium et l'eau, ou par une base de l'eau et du phosphore jouit aussi de la propriété de s'enflammer spontanément, mais il la doit à une petite quantité de vapeurs d'hydrogène phosphoré liquide qu'il renferme.

L'hydrogène phosphoré se combine directement aux acides bromhydrique et iodhydrique en formant les composés cristallisés PH^4Br et PH^4I, qui correspondent au bromure et à l'iodure d'ammonium. L'eau et les bases décomposent ces sels en régénérant l'hydrogène phosphoré.

Les chlorures d'étain, de titane, d'antimoine... forment avec l'hydrogène phosphoré des composés cristallisables que l'eau décompose.

Pour analyser ce gaz, on en fait passer un volume connu dans deux tubes chauffés au rouge et privés d'air dont le premier contient de la tournure de cuivre et le second de l'oxyde du même métal, le phosphore se fixe sur le cuivre du premier tube dont l'augmentation de poids indique le poids de ce métalloïde, quant à l'hydrogène, il se transforme en eau dans le second tube. On reçoit ce liquide dans un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et préalablement pesé; l'excès de poids de ce tube fait connaître celui de l'eau d'où l'on déduit celui de l'hydrogène.

On trouve ainsi que l'hydrogène phosphoré contient en centièmes,

Phosphore.	91,53
Hydrogène.	8,57
	100,00

Phosphure d'hydrogène liquide P^2H^4. — Lorsqu'on fait passer dans une ampoule fortement refroidie l'hydrogène phosphoré obtenu par l'action des bases et de l'eau sur le phosphore ou par l'action de l'eau sur le phosphure de calcium, il se condense dans cette ampoule du phosphure d'hydrogène liquide.

Ce corps est spontanément inflammable et il suffit même d'une *trace de sa vapeur* pour communiquer cette propriété aux gaz com-

bustibles, comme l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'hydrogène phosphoré gazeux.

Les acides le décomposent par action de présence en phosphure d'hydrogène gazeux et phosphure d'hydrogène solide :

$$5P^2H^4 = 6PH^3 + P^4H^2$$

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE. — HYDROGÈNE PHOSPHORÉ GAZEUX. — PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

Nous avons doublé la formule ordinairement admise pour le phosphure d'hydrogène liquide, parce qu'avec l'ancienne formule il représenterait un radical d'atomicité impaire et qu'à deux exceptions près, les radicaux d'atomicité impaire ne peuvent exister sans se doubler, il pourrait du reste arriver que la vraie formule fût un multiple de P^2H^4, la détermination de la densité de vapeur du composé peut seule trancher cette question.

Phosphure d'hydrogène solide P^4H^2. — On en obtient des quantités notables en recevant dans l'acide chlorhydrique l'hydrogène phosphoré gazeux qui renferme du phosphure liquide, recueillant sur un filtre la poudre qui se dépose et la desséchant à 100° après l'avoir bien lavée à l'eau.

Le phosphure d'hydrogène solide est jaune et insoluble dans l'eau, il n'est pas phosphorescent, à 160° il prend feu et à 180° il se décompose en phosphore et hydrogène.

Nous avons doublé la formule de ce corps par une raison analogue à celle qui nous a décidé à doubler celle du phosphure liquide.

Chlorures, bromures et iodures de phosphore. — Lorsqu'on fait passer du chlore sec sur un excès de phosphore placé dans une cornue tubulée et légèrement chauffée, le phosphore brûle dans le chlore et il distille un liquide mobile incolore, volatil à 78°, qui a pour formule PCl^3, c'est le protochlorure de phosphore,

Ce liquide sec, exposé à l'action d'un courant de chlore se transforme en une masse solide qui répond à la formule PCl^5 et qui entre en ébullition à 148°, c'est le perchlorure de phosphore.

Au contact de l'eau le protochlorure de phosphore donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide phosphoreux :

$$PCl^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE. — EAU. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — ACIDE PHOSPHOREUX.

Le perchlorure, lorsque l'eau est en excès, se transforme en acide phosphorique et acide chlorhydrique.

$$PCl^5 + 5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}P\Theta''\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3$$

PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — EAU. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — ACIDE PHOSPHORIQUE.

Mais si l'eau est en quantité insuffisante pour en opérer la décomposition complète, il échange seulement deux atomes de chlore contre un atome d'oxygène et donne l'oxychlorure de phosphore PCl^3O.

$$PCl^5 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + PCl^3\Theta$$

PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — EAU. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

Cet oxychlorure peut encore être obtenu par l'action directe de l'oxygène sur le perchlorure à une température élevée; il se dégage alors du chlore.

En faisant agir sur le perchlorure de phosphore, non plus l'eau, mais l'hydrogène sulfuré, on obtient un chlorosulfure de phosphore PCl^3S, qui n'est autre que le corps précédent dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

En dissolvant un atome de phosphore dans le sulfure de carbone, ajoutant à la solution 3 atomes de brome et évaporant le sulfure de carbone, il reste du protobromure de phosphore liquide répondant à la formule PBr^3 et absolument analogue par ses propriétés au protochlorure.

Si l'on ajoute du brome à ce produit, on obtient un perbromure solide PBr^5, qui peut donner naissance à des dérivés semblables à ceux que fournit le perchlorure.

L'iode forme aussi avec le phosphore deux combinaisons, mais différentes des précédentes; le proto-iodure a pour formule PI^2 ou mieux P^2I^4, et le periodure PI^3.

Le periodure, au contact de l'eau, se transforme en acide iodhydrique et acide phosphoreux, par une réaction semblable à celle dont il a été parlé à l'occasion du protochlorure.

Quant au proto-iodure, comme au contact de l'eau il dégage de l'acide iodhydrique sans déposer de phosphore, il est probable qu'il

se forme en même temps dans cette réaction un mélange d'acide phosphoreux et d'acide hypophosphoreux :

$$\underset{\text{PROTO-IODURE DE PHOSPHORE.}}{P^2I^4} + \underset{\text{EAU.}}{5\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\,\Theta\right)} = \underset{\text{ACIDE PHOSPHOREUX.}}{\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\,\Theta^3} + \underset{\text{ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.}}{PH^3\Theta^2} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{4\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\Big\}\right)}$$

Les chlorures, bromures et iodures de phosphore sont d'un emploi fréquent en chimie organique. On s'en sert pour opérer le remplacement de l'oxygène par le chlore, le brome ou l'iode.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

Il existe trois acides oxygénés du phosphore : l'acide hypophosphoreux $PH^3\Theta^2$, l'acide phosphoreux $PH^3\Theta^3$ et l'acide phosphorique $PH^3\Theta^4$. Les anhydrides phosphoreux et phosphorique sont connus.

Acide hypophosphoreux $\begin{matrix}P\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^2 = PH^3\Theta^2$. — Nous avons vu que lorsqu'on chauffe du phosphore avec de la potasse, de la chaux ou de la baryte en présence de l'eau, il se dégage de l'hydrogène phosphoré, tandis qu'un hypophosphite de la base employée reste en solution.

En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique étendu, filtrant pour séparer le sulfate de baryte et évaporant jusqu'à consistance sirupeuse le liquide filtré, on obtient l'acide hypophosphoreux. Cet acide répond à la formule $PH^3\Theta^2$, mais des trois atomes d'hydrogène qu'il contient un seul est remplaçable par les métaux. M. Lieben, pour exprimer ce fait, a proposé de donner à l'acide hypophosphoreux la formule rationnelle $\begin{matrix}P\Theta H^{2\prime}\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$

L'acide hypophosphoreux est un corps très-avide d'oxygène; il réduit l'acide sulfurique et beaucoup d'oxydes métalliques; chauffé à l'abri de l'air, il laisse un résidu de phosphate et dégage de l'hydrogène phosphoré gazeux, mêlé d'un peu de phosphure liquide.

$$\underset{\text{ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.}}{2PH^3\Theta^2} = \underset{\text{ACIDE PHOSPHORIQUE.}}{PH^3\Theta^4} + \underset{\text{HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.}}{PH^3}$$

Le phosphure liquide doit provenir d'une réaction secondaire.

Acide phosphoreux $PH^3\Theta^3$. — L'acide phosphoreux s'obtient en mettant le protochlorure de phosphore en contact avec l'eau et évaporant à une douce chaleur pour chasser l'acide chlorhydrique et l'excès d'eau. Il ne faudrait cependant pas trop élever la température, parce que l'acide phosphoreux se décomposerait en hydrogène phosphoré et acide phosphorique (*Voir* HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.)

L'acide phosphoreux a un pouvoir réducteur tel qu'il décompose l'anhydride sulfureux en soufre et oxygène.

En présence des bases, l'acide phosphoreux échange deux atomes d'hydrogène seulement contre des métaux. M. Lieben a proposé, à cause de ce fait, de donner à l'acide phosphoreux la formule $\left.\begin{matrix}P\Theta H''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Mais M. Railton ayant réussi à substituer trois atomes d'éthyle aux trois atomes d'hydrogène de cet acide, je crois que la formule $\left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ est préférable.

On connaît l'anhydride phosphoreux. Ce corps s'obtient lorsqu'on oxyde le phosphore à une basse température dans un volume d'oxygène insuffisant pour transformer ce métalloïde en anhydride phosphorique; il a pour formule $P^2\Theta^3$.

Anhydride phosphorique $P^2\Theta^5$. — Quand on fait brûler du phosphore dans un courant d'air sec, il se produit une poudre blanche extrêmement avide d'eau, dont la formule est $P^2\Theta^5$. C'est l'anhydride phosphorique.

Acide phosphorique $\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$. — Lorsqu'on dissout l'anhydride phosphorique dans l'eau et qu'on fait bouillir la solution, une double décomposition s'opère, et si l'on chasse l'excès d'eau par évaporation, il reste un liquide sirupeux qui répond à la formule $\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$, et qui n'est autre que l'acide phosphorique.

Cet acide est triatomique et tribasique; il peut donc donner naissance, en réagissant sur les bases, à deux séries de sels acides et à une série de sels neutres.

Lorsqu'on calcine vivement les phosphates acides répondant à la formule $\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\H\\R^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$, par exemple, le phosphate de soude du com-

merce, une molécule d'eau s'élimine, et il se produit un sel d'un acide condensé, l'acide diphosphorique ou pyrophosphorique :

$$2\left(\left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ Na^2\\ H\end{array}\right\}\Theta^3\right) = \left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ P\Theta'''\\ Na^4\end{array}\right\}\Theta^5 + \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

PHOSPHATE ACIDE DE SOUDE. — PYROPHOSPHATE DE SOUDE. — EAU

De ce sel on peut retirer l'acide pyrophosphorique $\left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ P\Theta'''\\ H^4\end{array}\right\}\Theta^5$.
Il suffit pour cela de le précipiter par l'acétate de plomb et de décomposer ensuite par l'hydrogène sulfuré le précipité de pyrophosphate de plomb, après l'avoir préalablement bien lavé.

L'anhydride phosphorique dissous dans l'eau froide produit non de l'acide phosphorique, mais un premier anhydride de ce corps faisant encore fonction d'acide et répondant à la formule $\left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ H\end{array}\right\}\Theta^2$.
Ce composé est connu sous le nom d'acide métaphosphorique et ne donne que des sels monométalliques. Il représente de l'acide phosphorique privé d'une molécule d'eau.

On connaît en outre des polymères de l'acide métaphosphorique qui ont reçu les noms d'acides dimétaphosphorique, trimétaphosphorique, tétramétaphosphorique, pentamétaphosphorique et hexamétaphosphorique.

Ces corps paraissent être les premiers anhydrides d'acides condensés supérieurs à l'acide pyrophosphorique et encore inconnus.

Le tableau suivant montre ces rapports :

$$\left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ H^3\end{array}\right\}\Theta^3 - H^2\Theta = \left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ H\end{array}\right\}\Theta^2$$

ACIDE PHOSPHORIQUE. — EAU. — ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.

$$\left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ P\Theta'''\\ H^4\end{array}\right\}\Theta^5 - H^2\Theta = \left.\begin{array}{l}P\Theta'''\\ P\Theta'''\\ H^2\end{array}\right\}\Theta^4$$

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE (DIPHOSPHORIQUE). — EAU. — ACIDE DIMÉTAPHOSPHORIQUE.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^7 - H^2\Theta = \left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^6$$

ACIDE TRIPHOSPHORIQUE. (INCONNU). — EAU. — ACIDE TRIMÉTAPHOSPHORIQUE.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^9 - H^2\Theta = \left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^8$$

ACIDE TÉTRAPHOSPHORIQUE (INCONNU) — EAU. — ACIDE TETRAMÉTAPHOSPHORIQUE.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^7\end{matrix}\right\}\Theta^{11} - H^2\Theta = \left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta' \\ P\Theta''' \\ H^5\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$$

ACIDE PENTAPHOSPHORIQUE (INCONNU). — EAU. — ACIDE PENTAMÉTAPHOSPHORIQUE.

$$\left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^8\end{matrix}\right\}\Theta^{13} - H^2\Theta = \left.\begin{matrix}P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$$

ACIDE HEXAPHOSPHORIQUE. — EAU. — ACIDE HEXAMÉTAPHOSPHORIQUE.

Les acides phosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique peuvent être aisément distingués à l'aide de l'albumine et de l'azotate d'argent. L'albumine, en effet, n'est coagulée ni par l'acide phosphorique, ni par l'acide pyrophosphorique, tandis que l'acide métaphosphorique la coagule; et le nitrate d'argent qui précipite en jaune l'acide phosphorique, précipite en blanc les acides meta et *pyrophosphorique*.

Ces caractères sont réunis dans le tableau suivant :

L'albumine est coagulée	L'azotate d'argent donne un précipité blanc. . . .	Acide métaphosphorique.
L'albumine n'est pas coagulée	L'azotate d'argent précipité en blanc.	Acide pyrophosphorique.
	L'azotate d'argent précipité en jaune.	Acide phosphorique.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE

On connaît les composés P^4S, P^2S, P^2S^3, P^2S^5 et PS^6 ; les quatre premiers correspondent par leur composition à l'oxyde de phosphore et aux anhydrides, hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique. Le cinquième ne correspond à aucune combinaison oxygénée.

Ces divers composés, fort difficiles à préparer avec le phosphore ordinaire, se préparent aisément avec le phosphore amorphe.

Les deux premiers de ces corps affectent deux états allotropiques particuliers ; ils peuvent se présenter soit sous la forme de liquides volatils sans décomposition, solidifiables à une basse température, spontanément inflammables et décomposables par l'eau, soit sous la forme de corps solides rouges inattaquables par l'eau et incapables de s'enflammer spontanément.

Probablement la modification liquide de ces corps contient le phosphore à l'état cristallisable, tandis que la modification solide contient le phosphore à l'état amorphe.

ARSENIC $\left.\begin{matrix} As^4 \\ As^2 \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 75; Poids moléculaire = 300.

On prépare généralement l'arsenic en chauffant un arsénio-sulfure de fer (le mispickel) avec des débris de fonte ou de tôle ; l'arsenic se volatilise et le soufre reste à l'état de sulfure de fer.

On peut encore obtenir l'arsenic très-pur en faisant passer des

vapeurs d'acide arsénieux sur du charbon chauffé au rouge, ou en chauffant un mélange de chaux et de sulfure d'arsenic.

L'arsenic est solide à la température ordinaire. Sous l'influence de la chaleur il se volatilise sans fondre, à moins qu'on n'opère sous pression. La densité de l'arsenic solide est de 5,75 et sa densité de vapeur de 10,39.

L'arsenic est insoluble dans l'eau et cristallisable en rhomboèdres par voie de sublimation. Il est très-brillant. L'air le ternit vite, mais il suffit de le tremper dans la solution d'un hypochlorite alcalin (eau de Javelle) pour lui rendre tout son éclat en dissolvant la mince couche d'oxyde qui en recouvrait la surface.

L'arsenic peut être pulvérisé avec la plus grande facilité. Il est inodore et insipide. Lorsqu'on le projette sur des charbons ardents il répand une odeur alliacée qui n'appartient ni aux vapeurs d'arsenic, ni aux vapeurs d'anhydride arsénieux, et qui paraît se manifester au moment même où l'oxydation a lieu.

L'arsenic se combine à l'oxygène à une température peu élevée. Il brûle alors avec une flamme bleu pâle, en produisant de l'anhydride arsénieux (arsenic blanc du commerce). Il s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore, et du chlorure d'arsenic prend naissance.

L'arsenic n'est pas vénéneux par lui-même, mais il le devient sous toutes les influences qui peuvent déterminer son oxydation. Ses oxydes sont en effet fortement toxiques.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LES MÉTALLOÏDES MONOATOMIQUES

On connaît deux arséniures d'hydrogène : l'hydrogène arsénié gazeux AsH^3 et l'arséniure solide As^4H^2, analogue au phosphure d'hydrogène solide.

Hydrogène arsénié AsH^3. — Ce corps se produit mêlé d'hydrogène lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant sur les acides oxygénés de l'arsenic. On le prépare à l'état de pureté en traitant l'arséniure d'étain par l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{ARSÉNIURE D'ÉTAIN.}}{As^2Sn^3} + 6\left(\underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}\right) = 3\left(\underset{\text{CHLORURE D'ÉTAIN.}}{\left.\begin{matrix}Sn\\Cl^2\end{matrix}\right\}}\right) + \underset{\text{HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.}}{2AsH^3}$$

C'est un gaz incolore d'une odeur nauséabonde et d'une densité de 2,695; il se liquéfie à — 30° environ sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

La chaleur décompose l'hydrogène arsénié en arsenic et hydrogène. L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

L'hydrogène arsénié brûle à l'air en donnant naissance à de l'eau et à de l'anhydride arsénieux; mais si l'oxygène est insuffisant, comme cela a toujours lieu au milieu de la flamme, il se produit de l'eau et de l'arsenic; il en résulte que, lorsqu'on coupe la flamme de ce gaz avec un corps froid, on obtient une tache miroitante d'arsenic.

L'hydrogène arsénié au contact d'une solution de nitrate d'argent donne de l'eau, de l'argent métallique, de l'acide arsénique et de l'acide azotique.

$$\underset{\text{HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.}}{AsH^3} + \underset{\text{AZOTATE D'ARGENT.}}{8\left(\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}\,O\right)} + \underset{\text{EAU.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\,O\right)} = \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{8\left(\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}\,O\right)}$$

$$+ \underset{\text{ACIDE ARSÉNIQUE.}}{\begin{matrix}AsO'''\\H^3\end{matrix}\Big\}\,O^3} + \underset{\text{ARGENT.}}{4\left(\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}\right)}$$

On fait l'analyse de l'hydrogène arsénié de la même manière que celle de l'hydrogène phosphoré.

Arséniure d'hydrogène solide As^4H^2 (SYNONYMIE : *hydrure d'arsenic*). — Ce composé prend naissance dans diverses circonstances. M. Blondot a récemment découvert qu'il se forme toutes les fois qu'on fait agir l'hydrogène naissant sur les acides de l'arsenic en présence de l'acide azotique; les quantités les plus faibles de cet acide suffisent pour empêcher la production de l'hydrogène arsénié gazeux et pour déterminer celle de l'arséniure solide; toutefois, si l'on ajoute des substances organiques au mélange, la production d'hydrogène arsénié gazeux a seule lieu comme en l'absence de l'acide azotique.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE

Le chlore, le brome et l'iode se combinent directement à l'arsenic, les deux premiers avec production de lumière. Il se forme dans ce cas du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic est liquide, il bout à 132° et se congèle à — 29°, sa formule est $AsCl^3$.

Le bromure est solide à la température ordinaire, il fond à 20° et distille à 220°, sa formule est $AsBr^3$.

L'iodure est également solide, fusible et volatil, il répond à la formule AsI^3 ; il est rouge, tandis que le chlorure et le bromure sont incolores à l'état liquide et blancs à l'état solide. Ces trois corps sont décomposés par l'eau en anhydride arsénieux et acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique ;

$$\underset{\text{BROMURE D'ARSENIC.}}{2AsBr^3} + \underset{\text{EAU.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)} = \underset{\text{ACIDE BROMHYDRIQUE.}}{6\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{ANHYDRIDE ARSÉNIEUX.}}{As^2\Theta^3}$$

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC

L'arsenic forme avec l'oxygène deux composés : l'anhydride arsénieux As^2O^3 et l'anhydride arsénique As^2O^5.

Anhydride arsénieux $\left.\begin{matrix}As\Theta'''\\As\Theta'''\end{matrix}\right\}\Theta$. — On peut préparer ce corps en brûlant l'arsenic à l'air, mais d'ordinaire on l'obtient secondairement dans le grillage de certains arséniures métalliques.

L'anhydride arsénieux est dimorphe, tantôt il cristallise en octaèdres réguliers, tantôt en prismes à base rhombe. Récemment sublimé il offre l'aspect d'une masse vitreuse, mais celle-ci abandonnée à elle-même passe à l'état opaque et cette transformation va de la périphérie au centre.

L'anhydride arsénieux opaque a une densité de 3,699, tandis que l'anhydride arsénieux vitreux a une densité de 3,738.

A l'état vitreux, l'anhydride arsénieux est trois fois plus soluble dans l'eau qu'à l'état opaque. A une basse température l'eau lui fait prendre l'état opaque, il en est de même de la trituration.

Une ébullition prolongée transforme au contraire l'anhydride opaque en anhydride vitreux.

L'anhydride arsénieux est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure. Si l'on fait une telle dissolution saturée à chaud avec l'anhydride vitreux et qu'on la soumette ensuite au refroidissement, ce corps se dépose à l'état

opaque et la formation de chaque cristal est accompagnée d'une émission de lumière.

L'anhydride arsénieux ne produit pas d'acide correspondant en réagissant sur l'eau, il réagit, au contraire, sur les bases et forme des sels connus sous le nom d'arsénites.

L'anhydride arsénieux est un poison violent, on l'emploie néanmoins en médecine. C'est un fébrifuge énergique, il coupe les fièvres paludéennes qui ont résisté au sulfate de quinine. On a déterminé la composition de l'anhydride arsénieux en cherchant quelle est l'augmentation qu'éprouve un poids donné d'arsenic en brûlant dans l'oxygène en excès.

La densité de vapeur de l'anhydride arsénieux est de 13,85. — Elle correspond non à la formule $As^2\Theta^3$ que nous avons conservée pour mieux montrer les analogies de l'arsenic avec l'azote et le phosphore, mais bien à la formule anomale $As^4\Theta^6$.

Anhydride arsénique, $\left.\begin{matrix}As\Theta'''\\As\Theta'''\end{matrix}\right\}O^3$. — On obtient l'anhydride arsénique en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse d'anhydride arsénieux, évaporant ensuite la solution à siccité et chauffant le résidu au rouge obscur. A l'action du chlore on peut substituer celle de l'eau régale ou de l'acide azotique bouillant. Chauffé au rouge vif ce composé se dédouble en oxygène et anhydride arsénieux. Une partie cependant échappe à la décomposition et se volatilise.

Si, au lieu d'évaporer à siccité la liqueur précédente, on la concentre seulement jusqu'à consistance sirupeuse et qu'on l'abandonne ensuite à elle-même au-dessous de 15°, on obtient des cristaux d'acide arsénique, $2\left(\left.\begin{matrix}As\Theta'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)+aq.$ Ces cristaux perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Porte-t-on ce corps à la température de 180°, il se transforme en un nouvel acide, qui par sa composition paraît analogue à l'acide pyrophosphorique et auquel nous donnerons la formule, $\left.\begin{matrix}As\Theta'''\\As\Theta'''\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^5$.

Enfin, une dissolution saturée de cet acide, maintenue à 205 ou

206 degrés, laisse déposer des cristaux qui répondent à la formule $\left.\begin{matrix}As\Theta'''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$, ou à un multiple de cette formule. C'est l'acide méta-arsénique.

Toutefois, nous devons dire que M. Maumené a récemment mis en doute les analogies des divers acides dont nous venons de parler avec les acides phosphorique, métaphosphorique et pyrophosphorique. Ce chimiste prétend avoir vainement essayé de préparer des méta et des pyroarséniates. Si ses expériences sont exactes, il faudra donc envisager les corps précédents comme de l'anhydride arsénique, renfermant de l'eau de cristallisation et les formuler $As^2\Theta^5,3aq$; $As^2\Theta^5,2aq$; $As^2\Theta^5,aq$.

Néanmoins, les premières formules me paraissent plus probables, et je pense que les expériences de M. Maumené demandent à être reprises.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE

On connaît cinq sulfures d'arsenic, qui sont représentés par les formules :

$$As^{12}S \quad - \quad As^2S^2 \quad - \quad As^2S^3 \quad - \quad As^2S^5 \quad - \quad As^2S^{18}$$

ANTIMOINE $\left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 121; Poids moléculaire probable = 483.

L'antimoine existe dans la nature à l'état de sulfure. On fond d'abord le minerai pour le débarrasser de ses gangues ; après avoir subi cette fusion, ce dernier prend le nom d'antimoine cru. On grille ensuite ce corps (c'est-à-dire qu'on le calcine au contact de l'air), afin de le transformer partiellement en oxyde, conformément à l'équation :

$$\underset{\text{SULFURE D'ANTIMOINE.}}{2Sb^2S^3} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{9\left(\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{6S\Theta^2} + \underset{\text{OXYDE D'ANTIMOINE.}}{2Sb^2\Theta^3}$$

Le minerai grillé est enfin chauffé avec du charbon arrosé d'une

solution très-concentrée de carbonate de soude. Ce sel transforme le sulfure d'antimoine restant en oxyde, et le charbon réduit l'oxyde à l'état d'antimoine libre :

$$1^{\circ}\quad Sb^2S^3 + 3\left(\begin{matrix} CO'' \\ Na^2 \end{matrix}\Big\} O^2\right) = 3CO^2 + 3\left(\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\Big\} S\right) + Sb^2O^3$$

SULFURE D'ANTIMOINE. — CARBONATE DE SOUDE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — SULFURE DE SODIUM. — OXYDE D'ANTIMOINE

$$2^{\circ}\quad 2Sb^2O^3 + 6C = 6CO + \begin{matrix} Sb^2 \\ Sb^2 \end{matrix}\Big\}$$

OXYDE D'ANTIMOINE. — CARBONE. — OXYDE DE CARBONE. — ANTIMOINE.

L'antimoine ainsi obtenu n'est pas pur ; le plus sûr moyen de le purifier consiste à le chauffer avec un excès d'acide azotique. Cet acide transforme l'antimoine en un oxyde insoluble, Sb^2O^4, tandis que les corps qui étaient mêlés à ce métalloïde passent à l'état de composés solubles. On lave bien cet oxyde, on le dessèche, et finalement on le réduit par le charbon.

L'antimoine est d'un blanc d'argent ; il possède l'éclat métallique et est assez cassant pour qu'on puisse le pulvériser avec une grande facilité.

La densité de l'antimoine est de 6,702 ; il cristallise sous une forme qui se rapproche beaucoup du rhomboèdre.

L'antimoine fond à 430° et se volatilise sensiblement au rouge. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais, au rouge, il brûle en se transformant en oxyde ; pulvérisé, il s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore.

L'antimoine ne se dissout qu'avec les plus grandes difficultés dans l'acide chlorhydrique, propriété qui permet de le séparer de l'étain. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque en dégageant de l'anhydride sulfureux et donnant naissance à du sulfate d'antimoine. L'acide azotique le transforme en oxyde intermédiaire. L'eau régale le dissout en le faisant passer soit à l'état de protochlorure, soit à l'état de perchlorure, selon que c'est l'antimoine ou l'eau régale qui domine.

Comme l'étain et le zirconium, l'antimoine forme un oxyde qui joue le rôle d'anhydride basique et réagit sur les acides en formant des sels.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE

L'hydrogène antimonié n'a jamais été obtenu à l'état de pureté; il se produit toutes les fois qu'on fait agir l'hydrogène naissant sur un composé antimonié soluble. Il est décomposé par la chaleur en antimoine et hydrogène; en un mot, ses propriétés le rapprochent de l'hydrogène arsénié. Si l'on considère, d'autre part, les nombreuses analogies que présentent l'arsenic et l'antimoine dans la plupart de leurs composés, on ne doutera pas que l'hydrogène antimonié ne doive être représenté par la formule SbH^3.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE

En faisant agir du chlore sec sur de l'antimoine en grand excès placé dans une cornue de verre légèrement chauffée, on obtient un trichlorure de consistance butyreuse $SbCl^3$. Ce chlorure est décomposé par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'un oxychlorure insoluble $SbClO$ connu sous le nom de poudre d'Algaroth. Soumis à des lavages longtemps continués, ce dernier corps se transforme en oxyde Sb^2O^3. Le trichlorure d'antimoine est un caustique que l'on utilise en médecine (1).

En présence d'un excès de chlore, l'antimoine donne naissance à un perchlorure $SbCl^5$, que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide antimonique SbH^3O^4, et qui donne un chlorosulfure $SbCl^3S$ sous l'influence de l'hydrogène sulfuré.

Le brome et l'iode se combinent également à l'antimoine; on n'a examiné que celles de ces combinaisons qui correspondent au protochlorure.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE

On connaît trois composés oxygénés d'antimoine; ce sont: le protoxyde ou tritoxyde Sb^2O^3, l'oxyde intermédiaire Sb^2O^4 et

(1) Le trichlorure étant le premier chlorure d'antimoine, prend aussi le nom de *protochlorure*.

l'anhydride antimonique Sb^2O^5, auquel correspondent les acides antimonique et méta-antimonique.

Protoxyde Sb^2O^3. — On prépare ce corps soit en oxydant l'antimoine à l'air, soit en précipitant le protochlorure de ce métalloïde par une base, lavant et desséchant le précipité :

$$\underset{\text{PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE.}}{2SbCl3} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\,O\right)} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{6\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{PROTOXYDE D'ANTIMOINE.}}{Sb^2O^3} + \underset{\text{EAU.}}{3H^2O}$$

Avant d'avoir subi la dessication, le précipité a pour formule $SbHO^2$. L'oxyde précipité se dissout dans les bases alcalines, à moins toutefois que la précipitation n'ait été faite au moyen de l'ammoniaque. L'oxyde préparé par oxydation directe peut cristalliser en prismes ou en octaèdres réguliers; il est donc dimorphe comme l'anhydride arsénieux, auquel il correspond par sa composition.

Le protoxyde d'antimoine est un anhydride basique. Il se dissout dans les acides en donnant naissance à des sels dans lesquels l'hydrogène des acides est remplacé par le groupe antimonyle SbO, fonctionnant soit comme monoatomique, soit comme triatomique. Les sels d'antimoine sont généralement décomposés par l'eau, avec formation d'un sous-sel qui se précipite et d'un sel fortement acide qui reste dissous. L'acide sulfhydrique fait naître dans leurs solutions un précipité rouge soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Une lame d'étain ou de zinc y produit un dépôt d'antimoine libre, très-difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique bouillant.

Anhydride antimonique $\left.\begin{matrix}SbO'''\\SbO'''\end{matrix}\right\}O^3$. — On obtient ce corps en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à moitié et calcinant le résidu à la température du rouge sombre.

Quand on attaque l'antimoine par l'acide azotique renfermant un peu d'acide chlorhydrique et qu'on ne calcine pas la poudre blanche insoluble qui se produit, celle-ci a pour formule $\left.\begin{matrix}SbO'''\\H\end{matrix}\right\}O^2$. C'est un acide analogue à l'acide métaphosphorique qui représente le premier anhydride d'un acide inconnu dont la formule serait $\left.\begin{matrix}SbO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

L'acide $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2$ se nomme acide antimonique. En présence des bases, il échange H contre un métal et donne naissance à des sels qui ont pour formule générale $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ M \end{matrix}\right\} \Theta^2$.

En décomposant le perchlorure d'antimoine par l'eau, on obtient un autre acide qui est analogue à l'acide pyrophosphorique ; c'est l'acide méta-antimonique de M. Frémy ; sa formule est $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^5$; il peut échanger 4 atomes d'hydrogène contre 4 atomes de métal ; mais, au contact de l'eau, ses sels neutres se décomposent toujours en base libre et sel acide, répondant à la formule $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \\ M^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^5$.

Le sel de potasse, qui répond à cette formule, jouit de la propriété de précipiter les sels de soude à l'état de bimétaantimoniate insoluble.

Lorsqu'on traite l'antimoine par l'azotate de potasse à une haute température, il se produit de l'antimoniate de potasse $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ K \end{matrix}\right\} \Theta^2$ qui se dissout à la longue dans l'eau bouillante, et il reste une poudre insoluble dont la formule est $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \\ K^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4$. Ce sel paraît correspondre à un acide $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta''' \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4$, qui serait le premier anhydride de l'acide méta-antimonique et correspondrait à l'acide dimétaphosphorique. On voit donc que les plus grandes analogies relient les acides antimoniques aux acides phosphoriques.

Oxyde d'antimoine intermédiaire $Sb^2\Theta^4$. — On obtient ce corps sous la forme d'une poudre blanche insoluble, en grillant le sulfure d'antimoine jusqu'à ce qu'il cesse d'absorber l'oxygène. Ce composé peut être considéré comme de l'antimoniate d'antimonyle $\left.\begin{matrix} Sb\Theta''' \\ Sb\Theta' \end{matrix}\right\} \Theta^2$.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE

On connaît deux sulfures d'antimoine, le trisulfure Sb^2S^3 et le pentasulfure Sb^2S^5. On les obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution des chlorures correspondants, $SbCl^3$ et $SbCl^5$.

Le trisulfure s'obtient aussi en chauffant les proportions voulues d'antimoine et de soufre. L'hydrogène le réduit sous l'influence de la chaleur avec formation d'acide sulfhydrique et mise en liberté d'antimoine.

Le pentasulfure abandonne du soufre au sulfure de carbone et pourrait bien, par conséquent, n'être qu'un simple mélange. Aux deux sulfures d'antimoine correspondent de véritables sulfosels. Aussi ces sulfures se dissolvent-ils dans la solution des sulfures alcalins et peuvent-ils être envisagés comme des anhydrosulfides acides.

Il existe un composé de sulfure et de protoxyde d'antimoine qui a une certaine importance, parce qu'il est fort employé en médecine, comme expectorant et sudorifique ou comme sédatif dans les phlegmasies parenchymateuses. C'est le kermès.

Pour préparer le kermès, on fait réagir le carbonate de soude sur le sulfure d'antimoine, soit en chauffant au rouge un mélange de ces corps (voie sèche), soit en faisant bouillir le sulfure d'antimoine avec une solution de carbonate de soude (voie humide). Même lorsqu'on opère par voie sèche, on reprend ensuite par l'eau bouillante, ce qui fait que les deux procédés se réduisent théoriquement à un seul. Lorsque l'ébullition a suffisamment duré, on filtre à chaud. La liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant.

La théorie de cette opération est la suivante : par la réaction d'une partie du carbonate de soude sur une partie du sulfure d'antimoine, de l'oxyde d'antimoine et du sulfure de sodium prennent naissance :

$$\underset{\text{sulfure d'antimoine.}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{carbonate de soude.}}{3\left(\begin{matrix} CO'' \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 \Big)} = \underset{\text{anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{sulfure de sodium.}}{3\left(\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} S \Big)} + \underset{\text{oxyde d'antimoine.}}{Sb^2O^3}$$

L'oxyde d'antimoine reste dissous à la faveur du carbonate de soude non décomposé, et le sulfure d'antimoine inaltéré entre en solution à la faveur du sulfure de sodium. Mais comme oxyde et sulfure d'antimoine se dissolvent plus à chaud qu'à froid dans leurs dissolvants respectifs, l'un et l'autre se déposent par le refroidissement de la liqueur et constituent le kermès.

La liqueur refroidie contient encore de l'oxyde et du sulfure d'antimoine dissous. Si on la traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci décompose le carbonate de soude et le sulfure de sodium, et il se dépose une nouvelle quantité d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Seulement l'oxyde réagit sur l'acide sulfhydrique provenant de la décomposition du sulfure de sodium et se transforme intégralement en sulfure, si bien qu'en dernière analyse, on n'obtient dans cette seconde opération que du sulfure d'antimoine hydraté. Ce sulfure contient même un peu de polysulfure ; celui-ci provient de la mise en liberté d'une petite quantité de soufre par l'acide chlorhydrique aux dépens des polysulfures sodiques engendrés par l'action de l'air sur le monosulfure de sodium :

$$3Na^2S + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2Na^2O + Na^2S^3$$

SULFURE DE SODIUM.	OXYGÈNE.	OXYDE DE SODIUM.	TRISULFURE DE SODIUM.

Ce mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine hydratés est usité sous le nom de soufre doré d'antimoine.

En grillant le sulfure d'antimoine naturel on obtient des oxysulfures connus sous le nom de verre d'antimoine, foie d'antimoine, crocus metallorum, etc.



BISMUTH $\left.\begin{matrix}Bi^2\\Bi^2\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 210, Poids moléculaire probable = 840.

Le bismuth existe à l'état natif ; son extraction consiste en une simple fusion destinée à le débarrasser de ses gangues. Pour le purifier entièrement, on le dissout dans l'acide azotique et l'on ajoute une grande quantité d'eau à la solution ; le bismuth se *précipite* à l'état de sous-azotate, tandis que tous les métaux avec les-

quels il était combiné restent en solution. On lave le précipité, on le dessèche et on le calcine dans un creuset avec du charbon. Après refroidissement, on trouve au fond du creuset un culot de bismuth très-pur.

Le bismuth a une couleur blanche qui tire un peu sur le rose. Il est dur et cassant au point de pouvoir être facilement pulvérisé. Il fond à 267° et peut cristalliser par voie de fusion sous forme de trémies pyramidales formées par des cristaux cubiques superposés. Ces cristaux, ordinairement recouverts d'une couche d'oxyde fort mince, présentent le phénomène des anneaux colorés. A une température très-élevée, le bismuth se volatilise. Sa densité est de 9,9.

Le bismuth ne s'oxyde pas à l'air sec ; si l'air est humide, il se ternit un peu ; sous l'influence simultanée de l'air et de la chaleur, il s'oxyde rapidement.

Le chlore peut se combiner rapidement au bismuth. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus n'agissent pas sur ce corps ; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en dégageant de l'anhydride sulfureux.

L'acide azotique le dissout à froid, en donnant naissance à de l'azotate de bismuth.

Tous les sels solubles, dans lesquels le bismuth joue le rôle d'élément positif, sont décomposables par l'eau avec formation d'un sel basique qui se précipite, et mise en liberté d'une certaine quantité d'acide qui maintient une portion du sel neutre indécomposé.

Les sels de bismuth ne sont précipités ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique. L'ammoniaque y détermine la formation d'un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité noir insoluble dans le sulfure d'ammonium et soluble dans l'acide azotique bouillant.

Le chlore se combine au bismuth en donnant un chlorure qui a pour formule $BiCl^3$. Ce chlorure est soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Une plus grande quantité d'eau décompose cette solution et en précipite un oxychlorure $BiOCl$ qui, avant d'être desséché, est représenté par la formule $2BiOCl + aq$. En calcinant le sous-azotate de bismuth préparé comme il a été dit plus haut, on

obtient un oxyde dont la formule est $Bi^2\Theta^3$. Cet oxyde est un anhydride basique. On peut aussi obtenir l'hydrate $BiH\Theta^2$ en précipitant un sel soluble de bismuth par la potasse. Cet hydrate est le premier anhydride de l'hydrate inconnu $BiH^3\Theta^3$.

L'hydrate précédent étant mêlé à une solution très-concentrée de potasse, et le mélange soumis à l'action d'un courant de chlore, il se sépare une matière rouge de sang qui, traitée par les acides, abandonne de l'acide bismuthique. Cet acide se transforme par l'action de la chaleur en anhydride bismuthique $Bi^2\Theta^5$. Quant à l'acide normal, on ne sait pas bien auquel des divers acides phosphoriques il correspond. Une chaleur un peu forte transforme l'anhydride bismuthique en un oxyde intermédiaire $Bi^2\Theta^4$, qui peut être envisagé comme un bismuthate de bismuthyle $\left.\begin{matrix}Bi\Theta'''\\Bi\Theta'\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

En fondant le bismuth avec le soufre on obtient un sulfure Bi^2S^3, que l'on peut préparer aussi à l'état hydraté, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel de bismuth.

URANIUM $\left.\begin{matrix}U^2\\U^2\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 120 ; Poids moléculaire probable = 480.

On retire de la pechblende de Bohême un corps simple connu sous le nom d'uranium, qui a les plus grandes analogies avec l'antimoine ; il n'a pas une importance suffisante pour que nous en parlions en détail.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTALLOÏDES PENTATOMIQUES

Le caractère fondamental des métalloïdes de cette famille, c'est qu'ils sont pentatomiques; ils peuvent s'unir à cinq ou à trois atomes monoatomiques, en formant des combinaisons qui appartiennent aux deux types R^vX^3 et R^vX^5.

Il est remarquable que lorsqu'un seul radical monoatomique

entre en combinaison avec un de ces corps, le composé a une grande tendance à affecter le groupement RX^5, tandis que lorsque deux radicaux différents interviennent en même temps, c'est le groupe RX^3 qui se forme de préférence.

Le bismuth et l'uranium font exception aux lois précédentes ; ils ne forment jamais de composés correspondants à la formule RX^5. Néanmoins, si l'on considère qu'à partir de l'azote la stabilité des composés dont nous parlons va en décroissant ; si l'on considère, de plus, que les combinaisons du bismuth et de l'uranium avec l'oxygène présentent les plus étroites relations avec les combinaisons oxygénées de l'antimoine, on est obligé d'admettre que le bismuth et l'uranium appartiennent à la famille des métalloïdes pentatomiques, et que si l'on ne connaît pas ceux de leurs composés qui répondraient à la formule RX^5, c'est qu'ils sont trop instables pour qu'on ait pu les préparer.

Ceux de ces métalloïdes qui se combinent à l'hydrogène donnent des composés dont la formule est RH^3. Lorsque le radical R est de l'azote, le composé se combine avidement aux acides pour passer au groupement RX^5.

$$\underset{\text{AMMONIAQUE.}}{AzH^3} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{HCl} = \underset{\text{CHLORURE D'AMMONIUM.}}{AzH^4Cl}$$

Si le radical R est du phosphore, la réaction précédente n'est plus possible qu'avec les acides bromhydrique et iodhydrique, et encore les composés formés sont-ils instables.

L'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié ne s'unissent jamais ni aux hydracides, ni aux oxacides. C'est seulement lorsque leur hydrogène a été remplacé par des radicaux organiques que le groupement peut se compléter par la fixation de deux nouveaux radicaux monoatomiques.

Nous savons que les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler dans les molécules en perdant une fraction de leur capacité de saturation égale à $2n - 2$ en appelant n le nombre d'atomes accumulés dans une même molécule. Nous savons aussi que tout composé qui contient des radicaux monoatomiques peut perdre successivement : une, deux, trois. . . . n molécules de ces derniers, en donnant naissance à des corps non saturés. D'après ce principe, un corps de cette famille devrait pouvoir donner

naissance, avec les radicaux monoatomiques, aux composés suivants :

RX^5 — RX^3 — RX

R^2X^8 — R^2X^6 — R^2X^4 — R^2X^2

R^3X^{11} — R^3X^9 — R^3X^7 — R^3X^5 — R^3X^3 — R^3X

R^4X^{14} — R^4X^{12} — R^4X^{10} — R^4X^8 — R^4X^6 — R^4X^4 — R^4X^2

etc.

On connaît très-peu de ces produits de condensation ; pourtant il y a deux composés du phosphore et un composé de l'arsenic qui correspondent évidemment à deux de ces formules. Ce sont : l'hydrogène phosphoré liquide P^2H^4, l'hydrogène phosphoré solide P^4H^2 et l'arséniure d'hydrogène solide As^4H^2.

Les métalloïdes pentatomiques peuvent aussi s'unir à l'oxygène et aux radicaux biatomiques en général. Ces derniers radicaux ayant la faculté de s'accumuler indéfiniment, la quantité des composés possibles est ici innombrable. Cependant, comme l'addition d'un nombre quelconque d'atomes d'un radical d'atomicité paire à un de ces métalloïdes ne peut donner qu'un radical composé d'atomicité impaire, et que ces radicaux ne peuvent exister à l'état de liberté, l'oxygène et ses congénères ne devraient se combiner aux corps de la famille de l'azote qu'à la condition, pour le composé formé, de contenir deux atomes du métalloïde pentatomique (nous parlons des composés isolables et non des radicaux qui peuvent fonctionner dans les combinaisons). Toutefois, à cette règle si conforme à tout ce que nous connaissons, il y a deux exceptions : celle du protoxyde d'azote, dont la formule est $Az\Theta$ et non $Az^2\Theta^2$, et celle de l'hypoazotide, dont la formule est $Az\Theta^2$ et non $Az^2\Theta^4$.

APPENDICE AUX MÉTALLOÏDES

Air atmosphérique. — La composition qualitative de l'air atmosphérique fut déterminée pour la première fois par Lavoisier, au moyen de l'expérience que nous allons décrire.

Lavoisier prit un ballon B (*fig.* 21), dont il recourba deux fois le col très-long ; dans le ballon il plaça du mercure et il engagea l'ex-

trémité libre du col sous une cloche pleine d'air E, placée sur une cuve à mercure D. L'air contenu dans le ballon pouvait librement communiquer avec celui que renfermait la cloche.

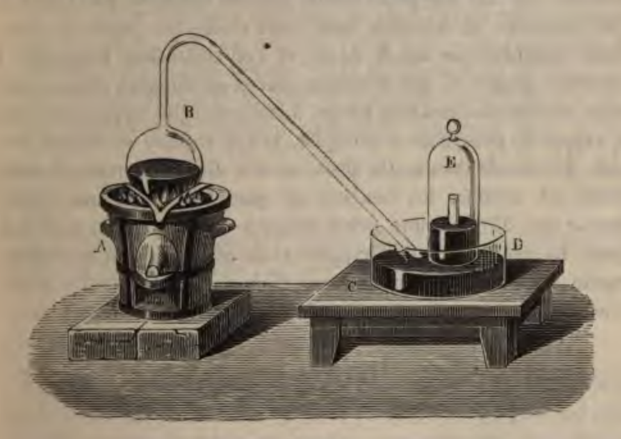


Fig. 21.

L'appareil étant ainsi disposé, Lavoisier chauffa pendant douze jours le ballon, à une température voisine du point d'ébullition du mercure. Il observa : 1° que le mercure du ballon se recouvrait d'une couche rouge, 2° que le volume d'air de la cloche diminuait.

Après douze jours, le volume gazeux ne diminuant plus et la couche rouge ne paraissant plus augmenter, Lavoisier arrêta l'opération.

Il reconnut alors que le gaz renfermé dans la cloche avait les propriétés que nous avons décrites comme appartenant à l'azote. Il recueillit, d'un autre côté, la couche rouge qui s'était produite, et il la chauffa fortement dans un petit tube fermé à une de ses extrémités. Le mercure se régénéra, et il se dégagea un gaz auquel Lavoisier reconnut les propriétés que nous avons dit appartenir à l'oxygène.

Cette expérience démontra que l'air est composé de deux gaz auxquels Lavoisier donna les noms que nous leur donnons encore aujourd'hui; mais elle ne pouvait fixer que très-approximativement sa composition quantitative. C'est à quoi s'appliquèrent les expéri-

mentateurs qui suivirent. De nombreux procédés ont été successivement employés.

Analyse de l'air par le phosphore. — On place sur une cuve à mercure (*fig.* 22) une petite cloche graduée contenant une quantité d'air mesurée; on introduit dans cette cloche une boule de phosphore supportée par un fil de fer, et l'on abandonne l'appareil à lui-même jusqu'à ce que le volume gazeux ne diminue plus; ce qui exige souvent un assez long temps. A la fin, on agite un peu pour que la vapeur de phosphore se précipite, et l'on mesure le volume restant, qui est de l'azote. On peut, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, chauffer un morceau de phosphore dans une cloche courbe (*fig.* 23) avec une petite lampe à alcool que l'on tient à la main. La combinaison de l'oxygène et du phosphore est alors très-rapide. On doit opérer sur un vase plein d'eau, afin que les acides provenant de l'oxydation du phosphore puissent se dissoudre.

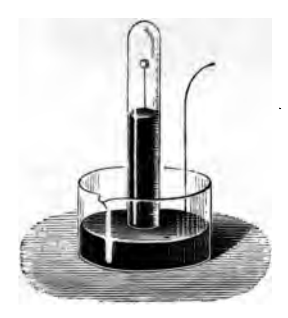


Fig. 22.



Fig. 23.

De quelque manière qu'on opère, on trouve que 100^{cc} d'air laissent un résidu de 79^{cc}, ce qui donne 21^{cc} pour l'oxygène disparu.

Analyse de l'air par le cuivre et les acides. — En présence des acides, le cuivre absorbe l'oxygène. Si donc, dans une éprouvette qui renferme un volume d'air connu, on place une lame de cuivre humectée avec de l'acide sulfurique, après un certain temps, le métal aura absorbé tout l'oxygène, et il ne restera dans l'éprouvette que de l'azote pur qu'on pourra mesurer.

Procédé eudiométrique. — On introduit dans un eudiomètre un

volume mesuré d'air atmosphérique V, et un volume également mesuré d'hydrogène V', ce qui donne pour le volume du mélange a somme $V+V'$.

On fait passer l'étincelle électrique et après l'explosion on mesure le gaz qui reste, soit son volume V''; $V+V'-V''$ représente le gaz disparu par la combustion. Or le gaz disparu est passé à l'état d'eau, et le mélange d'hydrogène et d'oxygène capable de se transformer intégralement en eau renferme $\frac{1}{3}$ d'oxygène. Donc le volume V d'air renfermait $\frac{V+V'-V''}{3}$ d'oxygène et $V-\frac{V+V'-V''}{3}$ d'azote.

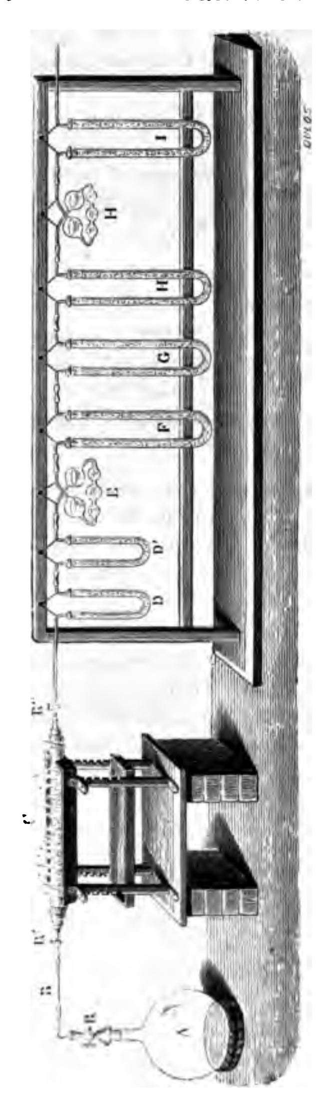
On trouve par ce procédé, comme lorsqu'on fait l'analyse au moyen du phosphore, que l'air contient en centièmes :

Oxygène.	21 volumes.
Azote.	79

Procédé de MM. Dumas et Peligot.— Dans cette méthode, les éléments constituants de l'air sont dosés en poids. De plus, on peut déterminer dans la même expérience, non-seulement l'oxygène et l'azote, mais encore l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau que l'air renferme.

L'appareil se compose (*fig.* 24): 1° d'un grand ballon A, garni à sa partie supérieure d'une armature en cuivre portant un robinet pneumatique R, au-dessus duquel est mastiqué un tube de verre coudé B. 2° Ce tube est en communication par l'intermédiaire d'un robinet de cuivre R', ajusté, à l'aide de caoutchoucs, avec un autre tube plus grand en porcelaine, placé sur une grille de tôle C. 3° Le tube de porcelaine est fermé à l'autre extrémité par un robinet R'', au moyen duquel il communique avec une série de tubes en U et de tubes de Liebig pleins soit de potasse liquide, soit d'acide sulfurique, soit de pierre ponce humectée de potasse, soit de pierre ponce huméctée d'acide sulfurique, soit de potasse solide. Ces tubes sont destinés à absorber l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau.

Avant l'opération on fait le vide dans le ballon A, après quoi on en determine le poids p. On remplit le tube de porcelaine de tournure de cuivre, puis on y fait le vide et l'on en détermine le poids p', enfin on pèse l'ensemble des appareils à potasse et l'ensemble des appareils à acide sulfurique.



Cela fait, on monte l'appareil. On chauffe au rouge le tube qui renferme le cuivre métallique, puis on ouvre le robinet R'', en ayant soin de ne faire entrer l'air que lentement. Lorsque ce tube est plein de gaz, ce que l'on reconnaît à ce qu'aucune bulle d'air ne passe plus dans les tubes à boules, on ouvre le robinet R'. L'air se précipite alors dans le ballon. Enfin, quand l'air cesse de passer, on ferme les robinets R, R' et R'' et l'on démonte l'appareil.

L'air, en passant sur le cuivre chauffé au rouge, abandonne son oxygène au métal, de sorte que le tube de porcelaine contient à la fin de l'opération tout l'oxygène de l'air décomposé. Quant à l'azote, il remplit à la fois ce tube et le ballon A.

On pèse le ballon A plein d'azote. Soit P son poids; P — *p* représente le poids de l'azote qu'il renferme.

On pèse également le tube de porcelaine plein d'azote ; soit P' son poids. On y fait ensuite le vide et on en détermine le

poids P″. P′ — P‴ indique la quantité d'azote que renfermait ce tube, et par suite la quantité totale d'azote est : $P - p + P' - P''$.

D'un autre côté, $P'' - p'$ représente le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre.

Enfin représentons par Q et par Q′ le poids de l'eau et de l'acide carbonique condensés dans les tubes placés en avant de l'appareil.

Le poids de l'air décomposé étant nécessairement égal à la somme de celui des divers éléments qui le constituent, est donc :

$$P - p + P' - P'' + P'' - p' + Q + Q'.$$

On connait donc les poids d'azote, d'oxygène, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau contenus dans un poids d'air déterminé. On n'a plus qu'à transformer ces nombres en volumes par le calcul, en se basant sur les densités de l'oxygène et de l'azote.

MM. Dumas et Boussingault ont démontré de cette manière que l'air contient en poids :

Oxygène. . .	23
Azote. . . .	77

et en volumes :

Oxygène. .	20,8
Azote.. . .	79,2

L'anhydride carbonique et la vapeur d'eau entrent dans l'air en proportion variable. En moyenne, ce fluide contient de 3 à 6 dix-millièmes du premier de ces corps, et 6 à 9 millièmes du second.

Lorsque, après avoir débarrassé l'air de tout l'anhydride carbonique qu'il renferme et l'avoir mêlé à de l'hydrogène, on le soumet à l'étincelle électrique, on constate qu'il se forme une très-petite quantité d'anhydride carbonique qui blanchit l'eau de chaux. Cette expérience démontre qu'outre l'anhydride carbonique, l'air renferme un autre principe carboné combustible dont la nature n'est pas connue. On a également démontré dans l'air des traces d'ammoniaque et récemment M. Barral y a signalé la présence d'une substance phosphorée.

Après avoir constaté l'invariabilité de la proportion qui existe entre l'oxygène et l'azote de l'air, il reste à rechercher si ces corps y sont combinés ou simplement mélangés.

L'air doit être considéré comme un mélange par les raisons qui suivent :

1° Dans les combinaisons des gaz on observe toujours un rapport simple entre les volumes des gaz combinés et celui du composé formé. De plus, la combinaison s'accompagne constamment de contraction, à moins que les deux gaz qui s'unissent entrent dans la combinaison sous des volumes égaux. Or, il n'y a aucun rapport simple entre les volumes d'azote et d'oxygène que l'air contient, et de plus la somme de ces volumes représente exactement le volume de l'air sans contraction aucune.

2° Lorsqu'on mêle des quantités d'azote et d'oxygène égales à celles qui constituent l'air, on obtient de l'air doué de toutes ses propriétés. Cependant les thermomètres les plus sensibles ne peuvent démontrer aucune élévation de température, et les électroscopes les plus délicats aucun développement d'électricité. Or, dans toute combinaison, il y a élévation de température et développement d'électricité.

3° Dans l'air l'azote et l'oxygène conservent les solubilités qui leur sont propres, et comme l'oxygène est plus soluble que l'azote, l'air qu'on retire de l'eau est plus riche en oxygène que l'air ordinaire. Ce phénomène ne pourrait se produire si l'air était une combinaison, car alors les deux gaz qui le constituent auraient perdu chacun leur solubilité pour acquérir une solubilité commune.

4° On sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand ou plus petit que la somme de ceux de leurs éléments. L'air, au contraire, a un pouvoir réfringent qui est égal à la somme du pouvoir réfringent de ses éléments.

L'air doit en grande partie l'invariabilité de sa constitution à sa masse énorme, qui rend les variations peu appréciables. Il la doit aussi à l'action des végétaux, dont les parties vertes décomposent l'anhydride carbonique sous l'influence de la radiation solaire et rendent l'oxygène à l'atmosphère. Toutefois la quantité de l'anhydride carbonique produit paraît être supérieure à celle de l'oxygène rendu, de sorte que l'invariabilité observée ne serait qu'apparente et tiendrait seulement au petit nombre d'années qui se sont écoulées depuis que l'on connaît la composition de l'air.

Il est probable qu'avant l'apparition des animaux sur le globe, alors que la végétation existait seule, la composition de l'air se

modifiait d'une manière inverse, c'est-à-dire que la proportion d'anhydride carbonique allait diminuant et la proportion d'oxygène augmentant.

Ne serait-il pas possible qu'après une immense période d'années l'air devînt impropre à la respiration des animaux, de sorte que de nouveau la végétation existerait seule sur ce globe pendant une longue série de siècles, jusqu'à ce que ces êtres eussent rendu l'air une seconde fois propre à la respiration des animaux.

Il est même possible qu'avant l'époque extrêmement éloignée où probablement toute vie disparaîtra de la surface de la terre, plusieurs périodes semblables puissent se succéder.

MÉTAUX

CLASSIFICATION

Jusqu'ici la classification que l'on trouve dans les livres est tout artificielle; elle a été créée par M. Thenard; elle est basée sur l'action que la chaleur exerce sur les oxydes métalliques, et sur la propriété qu'ont les métaux de décomposer l'eau à des températures plus ou moins élevées, ou de ne pas la décomposer du tout.

Les métaux sont d'abord rangés en deux sections; la première renferme ceux dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule, et la seconde ceux dont la chaleur suffit à décomposer les oxydes.

PREMIÈRE SECTION

Métaux dont les oxydes sont indécomposables par la chaleur seule.

Cette section renferme les cinq classes suivantes :

1re Classe. — *Métaux décomposant l'eau à froid.*

Potassium.	Baryum.
Sodium.	Strontium.
Lithium.	Calcium.

Les trois premiers de ces métaux ont reçu le nom de métaux alcalins, et les trois derniers le nom de métaux alcalino-terreux. Il faudrait joindre à cette classe le césium et le rubidium.

2e Classe. — *Métaux décomposant l'eau à* + 100°.

Magnésium.	Erbium.
Cérium.	Terbium.
Lanthane.	Zirconium.
Didyme.	Thorinium.

Glucinium.	Ilmenium.
Yttrium.	Aluminium.

Ces métaux sont généralement connus sous le nom de métaux terreux.

3e Classe. — *Métaux décomposant l'eau au rouge et dégageant de l'hydrogène à froid sous l'influence des acides étendus.*

Manganèse.	Cobalt.
Zinc.	Vanadium.
Fer.	Cadmium.
Nickel.	Chrome.

4e Classe. — *Métaux décomposant l'eau au rouge et ne dégageant pas d'hydrogène à froid au contact des acides.*

Étain.	Tungstène.
Antimoine.	Pélopium.
Uranium.	Niobium.
Titane.	Tantale.
Molybdène.	Osmium.

5e Classe. — *Métaux ne décomposant l'eau qu'au rouge blanc et ne dégageant pas d'hydrogène à froid sous l'influence des acides.*

Cuivre.	Bismuth.
Plomb.	

DEUXIÈME SECTION

Métaux dont les oxydes sont décomposables par la chaleur seule.

Cette section ne renfermait qu'une seule classe dans la classification primitive de M. Thénard; elle a été divisée en deux par M. Regnault.

6e Classe. — *Métaux ne décomposant l'eau à aucune température, susceptibles d'absorber l'oxygène à une certaine température, et dont une chaleur plus intense réduit les oxydes.*

Mercure.	Rhodium.

7e Classe. — *Métaux n'absorbant l'oxygène à aucune température, ne décomposant jamais l'eau et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur.*

Argent.	Palladium.
Or.	Ruthénium.
Platine.	Iridium.

Cette classification, que nous ne donnons qu'au point de vue historique, ne suffit plus aujourd'hui.

1° Dans plusieurs classes figurent des corps qui doivent être rangés parmi les métalloïdes. La quatrième classe en est composée presque complétement, et peut-être même complétement, car il est bien possible qu'on doive placer le pélopium à côté du tantale, et que le tungstène, le molybdène et l'osmium passent au rang de métalloïdes.

2° Des corps qui ont dans leurs propriétés des analogies manifestes sont éloignés les uns des autres par suite d'une différence observée dans des caractères d'une valeur secondaire. C'est ainsi que des corps comme l'aluminium et le fer sont placés dans des classes différentes, bien que présentant de très-grandes ressemblances.

3° Même au point de vue arbitraire où s'est placé son auteur, cette classification veut être refaite. Des corps tels que l'aluminium et le magnésium, qui y figurent comme décomposant l'eau à 100°, ne la décomposent en réalité qu'au rouge, ainsi que MM. Sainte-Claire Deville et Debray l'ont démontré.

La classification rationnelle serait celle qui grouperait les métaux d'après leur atomicité. En laissant de côté l'ilménium, l'osmium et le pélopium, qui, selon toute apparence, sont des métalloïdes; l'indium et le wasium, dont l'atomicité ne saurait être soupçonnée, et le thallium, dont l'atomicité est encore fort douteuse, on pourrait adopter la classification suivante :

1re Classe. — *Métaux monoatomiques.*

Argent.	Potassium.
Lithium.	Rubidium.
Sodium.	Césium.

2e Classe. — *Métaux biatomiques.*

Calcium.	Erbium.
Baryum.	Terbium.
Strontium.	Thorinium.
Magnésium.	Zinc.
Cérium.	Cadmium.
Lanthane.	Cuivre.
Didyme.	Mercure.
Ytrium.	

3e Classe. — *Métaux triatomiques.*

Or.	Vanadium.

4e Classe. — *Métaux tétratomiques.*

Aluminium.	Cobalt.
Glucinium.	Nickel.
Manganèse.	Plomb.
Fer.	Platine.
Chrome.	Palladium.

5e Classe. — *Métaux pentatomiques.*

Jusqu'ici on ne connaît aucun métal appartenant à cette classe.

6e Classe. — *Métaux hexatomiques.*

Molybdène.	Rhodium.
Tungstène.	Ruthénium.
Iridium.	

Cette classification est peut-être un peu hardie; plusieurs métaux y sont rangés comme tétratomiques dont on n'a jamais obtenu des composés correspondant à la formule MX^4, mais seulement les composés M^2X^6. Plusieurs même figurent dans cette classe sans qu'on connaisse jusqu'ici leurs composés de ce dernier ordre. Dans la 6me classe, nous avons placé l'iridium et le ruthénium, dont les hexachlorures et bromures ne sont point connus.

Mais si l'on admet, comme j'ai été le premier à le faire, que l'atomicité apparente d'un corps doive être distinguée de son atomicité

réelle, celle-ci pouvant être empêchée de se manifester par suite de la faiblesse des affinités; si l'on admet, de plus, que lorsque deux corps paraissent avoir une atomicité différente, on peut cependant les considérer comme ayant une atomicité égale s'ils présentent de grandes analogies dans leurs propriétés, on n'hésitera plus à accepter la classification qui précède.

L'azote, en se combinant à l'hydrogène, au chlore et aux autres métalloïdes monoatomiques, forme seulement des composés correspondant à la formule AzX^3, tandis que le phosphore forme avec le chlore le composé PCl^5. Supposons que les acides qui se combinent à l'ammoniaque et complètent le groupement AzX^5 fussent inconnus, l'azote serait dit triatomique et le phosphore pentatomique.

Partant d'ailleurs de la pentatomicité constatée du phosphore, on pourrait considérer l'azote comme pentatomique, et, de fait, on serait dans le vrai, puisque nous savons par les sels ammoniacaux que telle est l'atomicité de ce corps.

Je suppose que, pour un grand nombre de corps, nous sommes dans la position où nous serions vis-à-vis de l'azote, si les sels ammoniacaux étaient inconnus et j'établis leur atomicité en me basant sur les relations qu'ils présentent avec d'autres corps dont l'atomicité n'est pas douteuse.

Je me base également sur ce fait que deux atomes d'une atomicité quelconque en se combinant entre eux, perdent deux unités de leur force attractive, pour affirmer qu'un corps qui donne des composés de l'ordre M^2X^6 est tétratomique. Il est, en effet, nécessaire que M soit tétratomique pour que le groupe M^2 puisse avoir une atomicité égale à 6.

Je sais que mon raisonnement repose sur des hypothèses. Mais quand n'en fait-on pas en science? La théorie atomique elle-même est-elle autre chose qu'une hypothèse?

Mon hypothèse rend bien compte de tous les faits, elle permet de sortir enfin de l'ornière en rejetant la vieille classification des métaux et en en adoptant une nouvelle. Cela seul est un titre qui doit la faire prendre en considération.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX

Les métaux sont tous opaques; mais, semblable en cela à toutes les propriétés qu'il nous est donné d'observer, cette opacité a des limites; réduits à une extrême ténuité, les métaux sont translucides. C'est ainsi que les feuilles d'or dont se servent les doreurs laissent passer une lumière verte.

La couleur des métaux vus par transmission doit être complémentaire de celle qu'ils ont lorsqu'on les regarde par réflexion; cela conduit à admettre pour l'or vu par réflexion une couleur rouge, puisque le rouge est complémentaire du vert. Cette conclusion semble contraire aux faits.

Néanmoins, si l'on fait réfléchir 8 ou 10 fois un rayon de lumière sur la surface de l'or avant de le recevoir dans l'œil, on s'aperçoit que le métal acquiert une couleur rouge qui ne pouvait être observée après une seule réflexion, et qui est cependant sa vraie couleur. La couleur d'un corps vu par réflexion dépend en effet de ce que ce corps absorbe les rayons dont l'ensemble forme une nuance complémentaire de celle ainsi observée. Si l'absorption de ces rayons est facile, une seule réflexion suffit pour donner au corps la nuance qu'il doit acquérir, mais si cette absorption est difficile, le corps n'acquiert sa couleur définitive qu'après que le même rayon a été réfléchi plusieurs fois. C'est le cas de l'or et de quelques autres métaux, tels que : le cuivre, qui est rouge écarlate ; l'argent, qui est jaune ; le zinc, qui est bleu indigo ; le fer, qui est violet, etc., contrairement à ce que semble démontrer l'observation ordinaire.

Presque tous les métaux peuvent cristalliser, et c'est ordinairement dans le système régulier qu'ils cristallisent, mais tous n'ont pas la même tendance à affecter une structure cristalline. Généralement la propriété de prendre facilement une structure cristalline diminue d'autant leur ténacité, c'est-à-dire leur résistance à la traction.

Parmi les métaux, les uns peuvent être amenés à l'état de feuille mince, lorsqu'on les fait passer entre des cylindres tournant en sens inverse, ou lorsqu'on les bat vivement avec un marteau à tête plate ; on les dit alors malléables. D'autres, au contraire, se brisent toutes

les fois qu'on cherche à les aplatir ; on les dits cassants. Les premiers seuls peuvent être utilisés à l'état isolé.

Les métaux malléables peuvent non-seulement être réduits en lames, mais encore être étirés en fils. On se sert pour cela d'une plaque d'acier percée d'une série de trous de plus en plus fins; cet appareil a reçu le nom de filière. Après avoir grossièrement arrondi le métal on l'amincit à une de ses extrémités, soit à l'aide d'un marteau, soit au moyen de la lime, on introduit cette partie amincie dans le plus grand trou de la filière. On la saisit de l'autre côté avec une pince et l'on tire dessus jusqu'à ce que tout le métal soit passé. En répétant ensuite successivement cette opération, au moyen de tous les trous de la filière, on obtient des fils d'une grande ténuité.

Pour certains métaux, on peut même dépasser cette limite. Enferme-t-on un fil très-fin de platine, dans un cylindre d'argent, et tire-t-on ce dernier à la filière, on obtient un fil d'un diamètre égal à celui du fil de platine primitif. Le pourtour de ce fil est en argent mais au centre est un axe de platine; en le faisant bouillir avec de l'acide azotique on dissout l'argent et il reste un fil de platine d'une ténuité inimaginable.

Pour être tirés à la filière, les métaux doivent présenter de la ténacité, sinon ils ne peuvent résister à la traction sans se rompre. Il en résulte que tous les métaux qui peuvent être réduits à l'état de lames minces ne peuvent point être réduits à l'état de fils très-fins. Pour distinguer ces deux propriétés, on a conservé à la première le nom de *malléabilité* et on a donné à la seconde celui de *ductilité*.

Cette différence ressort du tableau suivant, où un certain nombre de corps sont successivement disposés dans l'ordre de leur plus grande malléabilité et de leur plus grande ductilité.

ORDRE DE PLUS GRANDE MALLÉABILITÉ.		ORDRE DE PLUS GRANDE DUCTILITÉ.	
1° Or.	6° Plomb.	1° Or.	6° Cuivre.
2° Argent.	7° Zinc.	2° Argent.	7° Zinc.
3° Cuivre.	8° Fer.	3° Platine.	8° Étain.
4° Étain.	9° Nickel.	4° Fer.	9° Plomb.
5° Platine.		5° Nickel.	

Généralement, quand on réduit les métaux en lames ou en fils, à un

certain moment ils deviennent cassants ; on les dit alors écrouis. L'écrouissage s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur. En chauffant les métaux écrouis on leur restitue le calorique qu'ils avaient perdu, et avec lui leur flexibilité première. Cette dernière opération porte le nom de recuit.

Tous les métaux conduisent bien la chaleur et l'électricité, mais il y a entre eux de grandes différences à cet égard.

Les métaux sont tous susceptibles de fondre, lorsque la température est suffisamment élevée. Jusqu'à ces dernières années, peu d'entre eux pouvaient être réduits en vapeur et distillés, mais M. Henry Sainte-Claire Deville à l'aide du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène est parvenu à les volatiliser presque tous.

La densité des métaux est en général supérieure à celle de l'eau. Les métaux alcalins font cependant exception.

Alliages. — Lorsqu'on allie deux métaux, les propriétés de l'alliage ne sont point intermédiaires entre celles des deux métaux combinés ; ce sont des propriétés nouvelles parfaitement tranchées. C'est ainsi que l'alliage peut être plus dur que chacun des métaux qui en font partie, que sa densité peut être supérieure à la densité moyenne de ses éléments, etc. Ces caractères démontrent que les alliages sont de vraies combinaisons définies, bien qu'il soit souvent difficile d'isoler de pareilles combinaisons à l'état de pureté, et d'en déterminer les formules.

La plupart des composés actuellement employés dans l'industrie sous le nom d'alliage, contenant de l'étain, de l'antimoine ou du bismuth, qui sont des métalloïdes, devraient cesser de porter ce nom. Toutefois, comme un nom a fort peu d'importance, et qu'on peut, sans danger pour la théorie, désigner quelques composés qui renferment des métalloïdes par la même appellation que s'ils ne contenaient que des métaux, nous continuerons de donner à ces corps le nom d'alliage, afin de nous conformer à la nomenclature usitée.

PREMIÈRE FAMILLE (MÉTAUX MONOATOMIQUES)

—

POTASSIUM $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 39; Poids moléculaire probable = 78.

Davy, le premier, a obtenu le potassium en décomposant une solution très-concentrée de potasse, par une pile puissante dont le pôle négatif plongeait dans du mercure placé au fond de cette solution. Le métal se dissolvait à l'état d'amalgame et restait pur lorsqu'on soumettait cet amalgame à l'action de la chaleur pour en chasser le mercure. Plus tard, Gay-Lussac et Thenard obtinrent le métal, en faisant agir le fer chauffé au rouge sur de la potasse fondue. Enfin, aujourd'hui on prépare ce corps en calcinant fortement dans une bouteille de fer un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon, résultant de la calcination de la crème de tartre. Le potassium distille, et on le reçoit dans un appareil rempli d'huile de naphte :

$$\underset{\text{CARBONATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{CHARBON.}}{2C} = \underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{4CO} + \underset{\text{POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}}$$

Pour purifier le potassium on le fond sous l'huile de naphte ; on le filtre à travers un linge qu'on introduit dans cette huile, et enfin on lui fait subir une nouvelle distillation.

Le potassium est un des corps les plus avides d'oxygène que l'on connaisse, bien que le césium et le rubidium le soient encore plus que lui. Il absorbe l'oxygène sec à la température ordinaire et s'y combine bien plus facilement encore à chaud.

Il décompose l'eau à la température ordinaire et développe alors assez de chaleur pour produire l'inflammation de l'hydrogène mis en liberté. La flamme est colorée en violet par une petite quantité de vapeurs de potassium. Lorsqu'on projette un globule de potassium sur l'eau, ce phénomène de combustion se manifeste aussitôt et le métal enflammé court sur la surface du liquide. Quand la

combustion cesse, un petit globule de potasse très-chaud, préalablement soulevé par le gaz hydrogène, retombe dans l'eau froide, y éclate, et ses fragments sont lancés de toute part par la vapeur qui se produit en ce point. La grande oxydabilité du potassium oblige les chimistes à conserver ce métal sous l'huile de naphte, corps entièrement privé d'oxygène.

Le potassium étant monoatomique est susceptible de se combiner avec les métalloïdes de même atomicité, en donnant naissance à une seule série de composés répondant à la formule KR. Ainsi l'on connaît le chlorure de potassium KCl; le bromure KBr; l'iodure KI et le fluorure KFl.

Les métalloïdes polyatomiques se combinent au potassium en proportions diverses. On connaît les trois oxydes $K^2\Theta$, $K^2\Theta^2$ et $K^2\Theta^4$(*), et les sulfures K^2S, K^2S^2, K^2S^3, K^2S^4 et K^2S^5.

Le protoxyde de potassium $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$ fait la double décomposition avec l'eau et donne un hydrate de potassium $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, représentant une molécule d'eau dont un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de potassium :

$$\underset{\text{PROTOXYDE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{HYDRATE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

Cet hydrate s'obtient encore lorsqu'on fait agir le potassium métallique sur une suffisante quantité d'eau :

$$\underset{\text{POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{HYDRATE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

L'hydrate de potassium, plus connu sous le nom de potasse caustique, est une base puissante. Le protoxyde de potassium dont il dérive, est donc un anhydride basique.

Le monosulfure de potassium est un anhydrosulfide basique susceptible de s'unir aux anhydrosulfides acides pour former des sulfosels. Lorsqu'on le met en présence de l'acide sulfhydrique, il se

(*) H. Vernon Harcourt, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 276; octobre 1861.

fait une double décomposition qui donne lieu au produit $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$, connu sous le nom de sulfhydrate de potassium. Ce corps représente de la potasse dont l'oxygène est remplacé par du soufre; c'est une sulfobase.

On obtient généralement l'hydrate de potassium en décomposant le carbonate de potasse par la chaux.

$$\underset{\text{CARBONATE DE POTASSE.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{HYDRATE DE CHAUX.}}{Ca''H^2O^2} = \underset{\text{CARBONATE DE CHAUX.}}{CCa''O^3} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{2KHO}$$

On l'appelle alors potasse à la chaux. On purifie ensuite le produit en le dissolvant dans l'alcool et évaporant le liquide. Les impuretés restent en solution dans l'eau que renfermait l'alcool et forment une couche qui n'est point miscible à la solution alcoolique de potasse. Le produit ainsi purifié prend le nom de potasse à l'alcool.

Tous les acides réagissent sur l'hydrate de potassium en produisant de l'eau et un sel de potassium correspondant.

Les mêmes sels peuvent également s'obtenir par l'action des acides sur le carbonate de potasse. Il se dégage dans ce cas de l'anhydride carbonique :

$$\underset{\text{CARBONATE DE POTASSE.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{SULFATE DE POTASSE.}}{SK^2O^4} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

Le carbonate de potasse s'extrait par lessivage des cendres des végétaux qui croissent dans l'intérieur des terres. On pourrait le préparer artificiellement au moyen du sulfate que l'eau de la mer contient; mais jusqu'ici, malgré les avantages d'une telle exploitation, on n'a pas retiré ce sel des eaux mères des salines.

Les sels de potasse se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Les carbonates alcalins ne les précipitent pas;

2° Ils donnent, en présence de l'acide tartrique, un bitartrate peu soluble dans l'eau froide, qui se précipite lorsqu'on agite la liqueur ;

3° L'acide hydrofluosilicique et l'acide perchlorique les précipitent; le précipité fourni par l'acide hydrofluosilicique est gélatineux; il prend une belle couleur blanche par la dessiccation à l'air libre.

4° Le bichlorure de platine y détermine la formation d'un préci-

pité jaune de chlorure double de platine et de potassium. Si les liqueurs étaient fort étendues, il faudrait y ajouter un peu d'alcool pour que le précipité se formât. Ce chlorure double se décompose, lorsqu'on le chauffe, en chlorure de potassium et platine métallique spongieux;

5° Le sulfate de potasse est anhydre et inaltérable à l'air, et le carbonate de potasse est déliquescent.

SODIUM $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 23; Poids moléculaire probable = 46.

Le sodium est si semblable au potassium, que faire l'histoire de l'un de ces métaux c'est presque faire l'histoire de l'autre. Les affinités sont de même nature, sauf que celles du sodium sont un peu plus faibles. Le sodium, comme le potassium, décompose l'eau à la température ordinaire; seulement, l'élévation de température étant moindre, l'hydrogène ne s'enflamme que si l'on rend l'eau gommeuse, afin que le métal, ne pouvant plus se mouvoir à sa surface, ne perde pas aussi vite sa chaleur.

La préparation est la même, à cette différence près que le mélange de carbonate de soude et de charbon ne demande pas à être aussi intime que celui de carbonate de potasse et de charbon, qui sert à la préparation du potassium. On peut le préparer directement en mêlant ces deux corps primitivement pulvérisés.

Les composés sodiques se préparent exactement comme les composés potassiques correspondants et ont des formules semblables. Notons néanmoins que le tétroxyde de sodium $Na^2\Theta^4$, correspondant au tétroxyde de potassium $K^2\Theta^4$, n'a pu être obtenu jusqu'ici. Le protoxyde de sodium $Na^2\Theta$ est un anhydride basique auquel correspond l'hydrate $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, base à peu près aussi puissante que la potasse et connue sous le nom de soude. Le protosulfure est un anhydrosulfide basique, lequel, en présence de l'acide sulfhydrique, donne la sulfobase $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}S$.

Le carbonate de soude, point de départ d'un grand nombre de composés sodiques, se prépare au moyen du sulfate obtenu lui-même à l'aide du chlorure de sodium (sel de cuisine), que l'on extrait soit de l'eau de la mer, soit des sources salées, soit des mines de sel gemme.

A cet effet, on traite le sel marin par l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique :

SH^2O^3	+	$2NaCl$	=	$2HCl$	+	SNa^2O^4
ACIDE SULFURIQUE.		CHLORURE DE SODIUM.		ACIDE CHLORHYDRIQUE.		SULFATE DE SOUDE.

On chauffe ensuite le sulfate de soude avec du carbonate de chaux et du charbon; il se forme d'abord du sulfure de sodium par la réaction du charbon sur le sulfate de soude.

SNa^2O^4	+	$2C$	=	$2CO^2$	+	Na^2S
SULFATE DE SOUDE.		CHARBON.		ANHYDRIDE CARBONIQUE.		SULFURE DE SODIUM.

Puis ce sulfure de sodium réagit sur le carbonate de chaux et donne un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium peu soluble dans l'eau :

Na^2S	+	$CCaO^3$	=	CNa^2O^3	+	$Ca''S$
SULFURE DE SODIUM.		CARBONATE DE CHAUX.		CARBONATE DE SOUDE.		SULFURE DE CALCIUM.

On reprend par l'eau pour dissoudre le carbonate de soude et le séparer du sulfure calcique; on évapore et l'on fait cristalliser le sel alcalin. Selon M. Scheurer-Kestner, qui s'est récemment occupé de cette question, l'équation définitive de la formation du carbonate de soude serait la suivante :

1°	$5Na^2SO^4$	+	$10C$	=	$5Na^2S$	+	$10CO^2$
	SULFATE DE SOUDE.		CHARBON.		SULFURE DE SODIUM.		ANHYDRIDE CARBONIQUE.
2°	$5Na^2S$	+	$7CCaO^3$	=	$5CNa^2O^3$	+	$5CaS$
	SULFURE DE SODIUM.		CARBONATE DE CHAUX.		CARBONATE DE SOUDE.		SULFURE DE CALCIUM.
		+	$2CaO$	+	$2CO^2$		
			CHAUX.		ANHYDRIDE CARBONIQUE.		

Le procédé que nous venons de décrire est connu sous le nom de procédé Leblanc, du nom de son inventeur.

Le carbonate de soude qu'il fournit n'est pas pur. Pour le purifier *on en fait* une solution concentrée que l'on soumet à l'action d'un

courant de gaz carbonique. Les impuretés restent dissoutes et la majeure partie du carbonate alcalin se dépose à l'état de bicarbonate très-pur répondant à la formule $CNaHO^3$. Ce sel, légèrement chauffé perd de l'anhydride carbonique et de l'eau et laisse du carbonate neutre très-pur, comme le montre l'équation :

$$\underset{\text{BICARBONATE DE SOUDE.}}{2CNaHO^3} = \underset{\text{CARBONATE NEUTRE DE SOUDE.}}{CNa^2O^3} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

Les sels de soude se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Leurs solutions ne sont pas précipitées par les carbonates alcalins, ce qui les rapproche des sels de potasse ;

2° Leur sulfate cristallise avec de l'eau de cristallisation et est efflorescent; il en est de même du carbonate ;

3° Le bichlorure de platine ne précipite pas les sels de soude, même en présence de l'alcool, malgré les assertions contraires d'Orfila qui devait avoir opéré avec des réactifs impurs ou sur des dissolutions d'une concentration extrême ;

4° Les sels de soude ne sont jamais précipités par les acides tartrique, perchlorique et hydrofluosilicique ;

Ils donnent un précipité blanc cristallin, avec le bimétaantimoniate de potasse. Ce réactif doit être bien lavé avant d'être employé, afin qu'il ne contienne pas d'alcali en excès, sans quoi le précipité ne se forme qu'après un temps assez long ;

5° L'acide périodique donne aussi avec les solutions concentrées des sels de soude, un précipité de périodate de soude $(INaO^4)^2$, Na^2O.

LITHIUM, RUBIDIUM, CÉSIUM

Ces trois métaux ont par eux-mêmes trop peu d'importance pour que leur étude puisse trouver place dans un ouvrage comme celui-ci. Nous dirons seulement quelques mots de la méthode analytique qui a permis à MM. Bunsen et Kirchhoff de soupçonner l'existence des deux derniers et qui les a guidés dans les opérations auxquelles ils ont eu recours pour les isoler. Cette méthode a reçu le nom de spectrométrie.

On sait que lorsqu'on décompose par un prisme un faisceau lu-

mineux, on obtient les diverses couleurs de l'arc-en-ciel. On donne à l'ensemble de ces couleurs le nom de spectre.

Lorsqu'on place dans la flamme d'une bougie un composé métallique volatil, un chlorure, je suppose, le spectre de cette flamme se transforme et l'on aperçoit des raies diversement colorées. La couleur et la disposition des raies produites par un métal étant toujours les mêmes, on a pu déterminer par l'expérience les spectres des divers métaux. On peut donc à l'examen du spectre que fournit une matière donnée, connaître les métaux qu'elle contient.

Or, MM. Bunsen et Kirchhoff ayant trouvé dans le spectre fourni par le résidu de l'évaporation de certaines eaux minérales des raies qui n'appartenaient à aucun des métaux connus, soupçonnèrent l'existence d'un ou de deux nouveaux métaux, et ils purent isoler le césium et le rubidium.

Dans les expériences qui eurent pour but la séparation de ces corps, la spectrométrie leur servit encore de guide. Lorsqu'ils soumettaient leur matière à des réactions qui divisaient en divers groupes les substances contenues, le spectromètre indiquait dans lequel de ces divers groupes se trouvait le corps cherché.

Le rubidium et le césium ont des propriétés très-voisines de celles du potassium, mais sont encore plus électropositifs que lui.

ARGENT $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 108; Poids moléculaire probable = 216.

L'argent existe dans la nature à l'état natif, mais en trop faible quantité pour pouvoir suffire au besoin de la consommation. C'est du sulfure que l'on extrait le plus ordinairement ce métal.

Les opérations métallurgiques que cette extraction nécessite sont trop compliquées pour que nous puissions en parler avec détails. Le sulfure d'argent est transformé en chlorure double d'argent et de sodium sur lequel on fait agir le mercure. Le mercure passe alors à l'état de chlorure et met en liberté l'argent, avec lequel il forme un amalgame; de cet amalgame, on retire l'argent par évaporation. D'autres fois, on précipite l'argent de son chlorure par le fer et l'on

agite ensuite la masse avec du mercure, pour produire l'amalgamation.

Dans le premier de ces procédés, qui n'est autre que la méthode américaine, l'amalgamation et la réduction marchent de front et toute l'opération se fait à froid; dans le second, qui est pratiqué à Freyberg en Allemagne, l'amalgamation et la réduction sont deux opérations séparées et la chloruration se fait à chaud.

L'argent paraît blanc, bien qu'il prenne une couleur jaune lorsqu'on fait réfléchir plusieurs fois un même rayon de lumière à sa surface. Son éclat est remarquable. Il occupe le second rang parmi les métaux pour la malléabilité, l'or occupant le premier; il est également très-ductile et assez tenace.

L'argent entre en fusion à environ 1000° centigrade. Lorsque après l'avoir fondu, on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux. On peut le distiller à l'aide du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène; ses vapeurs affectent la couleur verte.

La densité de l'argent est de 10,4743.

L'argent fondu dissout de l'oxygène qui se dégage dès que sa température s'abaisse. C'est là une simple dissolution de l'oxygène dans l'argent liquide et nullement une combinaison; il suffit que l'argent soit allié à un peu d'or ou de cuivre pour qu'il perde la propriété dont nous parlons.

L'argent est naturellement mou, il acquiert une dureté plus grande lorsqu'on l'allie au cuivre. C'est ce qui fait que dans les arts on le combine à de faibles quantités de ce dernier métal pour pouvoir le travailler plus commodément. Les proportions de cuivre qui peuvent être ajoutées à l'argent sont fixées par la loi.

Ainsi les monnaies sont au titre de 900/1000 c'est-à-dire renferment 900 parties d'argent pur sur 1000. La loi admet une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous.

Les médailles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que pour les monnaies.

Pour les ouvrages d'orfévrerie, il y a deux titres légaux : le titre de 950/1000, et le titre de 800/1000; pour chacun la loi admet une tolérance de 5/1000 au-dessous, et ne fixe pas de limite au-dessus.

L'argent ne s'oxyde à l'air, ni à chaud, ni à froid, mais il s'oxyde en présence de l'oxygène ozonisé.

L'acide sulfhydrique noircit l'argent ; il se produit dans ce cas du sulfure d'argent et de l'hydrogène :

$$\underset{\text{ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{SULFURE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S}.$$

L'acide sulfurique n'attaque l'argent que s'il est concentré et bouillant, il se produit de l'anhydride sulfureux et du sulfate d'argent :

$$\underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{SULFATE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\Ag^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{S\Theta^2}$$

L'acide azotique attaque l'argent à froid et surtout à chaud avec production d'azotate d'argent et de bioxyde d'azote :

$$\underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{8\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{ARGENT.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{AZOTATE D'ARGENT.}}{6\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

$$+ \underset{\text{EAU.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{BIOXYDE D'AZOTE.}}{2Az\Theta}$$

Au rouge, l'argent décompose l'acide chlorhydrique en formant du chlorure d'argent et mettant de l'hydrogène en liberté :

$$\underset{\text{ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CHLORURE D'ARGENT.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Le contact prolongé de l'argent avec une dissolution de chlorure de sodium donne lieu à la formation d'une certaine quantité de chlorure double d'argent et de sodium qui se dissout, et la liqueur devient alcaline.

Le brome et l'iode se combinent à froid avec l'argent. On peut fondre les alcalis et les azotates alcalins dans des creusets d'argent sans altérer le métal.

L'argent étant monoatomique, forme avec les radicaux monoatomiques des composés qui correspondent au type AgX'. Ainsi l'on connaît un seul chlorure, un seul bromure et un seul iodure d'ar-*gent.*

L'argent se combine aussi avec les radicaux biatomiques, ici les proportions sont variables; pourtant les composés du groupe Ag^2X'' sont ceux que l'on rencontre le plus fréquemment. Ce sont les plus stables, et de plus ils peuvent, soit dériver du chlorure ou du bromure, soit se transformer en chlorure ou en bromure par double décomposition, sans mettre en liberté, ni une portion de l'argent, ni une portion de l'élément polyatomique qu'ils renferment. On connaît néanmoins, en outre de l'oxyde $Ag^2\Theta$, un sous-oxyde $Ag^4\Theta$ et un bioxyde $Ag^2\Theta^2$ qui correspond à l'eau oxygénée.

Le protoxyde se rapporte au type eau, dont les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par de l'argent. Quant à l'hydrate résultant de la substitution de l'argent à un seul atome d'hydrogène dans une molécule d'eau, il n'est pas connu. Lorsqu'on précipite un sel d'argent par la potasse, le précipité a d'abord une couleur jaunâtre qui disparaît bien vite. Il est probable que le corps qui affecte cette couleur est l'hydrate d'argent. Mais il est trop instable pour pouvoir être recueilli et analysé.

L'oxyde d'argent $Ag^2\Theta$ est un anhydride basique qui en réagissant sur les acides forme des sels bien définis. Les caractères de ces sels sont les suivants :

1° Ils sont toujours incolores quand il n'entre dans leur composition les éléments d'aucun acide coloré, ils noircissent généralement à la lumière.

2° L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles produisent dans leur dissolution un précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent qui n'est point attaqué par les acides, mais qui se dissout avec la plus grande facilité dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude ; ce précipité noircit à la lumière en passant par une teinte intermédiaire qui est violette.

3° Les arsénites et les phosphates solubles y déterminent la formation d'un précipité jaune clair de phosphate ou d'arséniate d'argent solubles dans l'ammoniaque et les liqueurs acides.

4° Les arséniates y produisent un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

5° L'hydrogène sulfuré y fait naître un précipité noir de sulfure d'argent insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais que l'acide azotique transforme facilement en azotate d'argent.

6° Les alcalis fixes donnent en présence des sels d'argent un

précipité brun d'oxyde d'argent. Ce précipité mis en contact avec l'ammoniaque devient noir et acquiert des propriétés explosives.

7° Les iodures solubles transforment les sels solubles d'argent en iodure d'argent qui se précipite. Cet iodure est jaunâtre, très-altérable à la lumière, presque insoluble dans l'ammoniaque, mais facilement soluble dans l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium. L'acide azotique bouillant le décompose lentement avec formation d'azotate d'argent et dégagement de vapeurs violettes d'iode.

Les composés argentiques ont été employés en médecine contre l'épilepsie, ils produisent des résultats douteux et ont l'inconvénient de bronzer la peau d'une manière indélébile.

A l'extérieur, le nitrate d'argent fondu et coulé en bâtons est d'un emploi fréquent, comme caustique superficiel. On lui donne le nom de pierre infernale.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX MONOATOMIQUES

En qualité de monoatomiques, les métaux de ce groupe ne peuvent faire qu'un nombre de combinaisons limité, ils peuvent se substituer à l'hydrogène dans les divers types simples et c'est tout. Encore les combinaisons résultant de ces substitutions sont-elles quelquefois instables, comme nous avons vu que c'est le cas pour l'hydrate d'argent $\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

On connaît en dehors de ces combinaisons, qui obéissent aux lois de l'atomicité d'autres composés, qui ne semblent pas y obéir, tel est le chlorure double d'argent et de sodium AgCl,KCl, dans lequel l'argent se trouve combiné avec trois atomes monoatomiques comme lui. Il est probable que, conformément à l'idée émise, il y a quelques années, par M. Cannizzaro, de tels corps sont simplement formés par la juxtaposition de deux molécules différentes ; qu'ils sont plutôt semblables à ceux dans lesquels entre l'eau de cristallisation, qu'aux vrais composés atomiques. Nous pensons qu'on peut, comme l'a proposé récemment M. Kekulé, les désigner sous le nom de combinaisons moléculaires.

CALCIUM Ca''

Poids atomique = 40; Poids moléculaire probable = 40.

Davy a obtenu le calcium en décomposant la chaux par la pile en présence du mercure et chassant à l'aide de la chaleur, le mercure de l'amalgame ainsi produit. Plus récemment, M. Caron a pu isoler ce métal en décomposant le chlorure de calcium par le sodium en présence du zinc et à une haute température ; le métal s'obtient allié au zinc que l'on sépare en soumettant l'alliage à l'action d'une très-forte chaleur, après l'avoir placé dans un creuset de charbon de cornue ; ainsi préparé, le calcium contient toujours un peu de fer, il est d'une couleur jaune laiton.

La densité du calcium est d'environ 1,6. Ce métal n'est pas sensiblement volatil.

A l'air humide, il s'oxyde et s'hydrate ; après un certain temps il est entièrement transformé en chaux éteinte.

Dans un flacon plein d'air sec, il se conserve après s'être toutefois recouvert d'une couche grise qui lui ôte l'éclat métallique.

Il brûle difficilement à la flamme du chalumeau à cause de la couche d'oxyde qui se forme immédiatement et qui le préserve d'une oxydation ultérieure.

Le calcium est biatomique. Il peut se substituer dans les types simples et dans les types bicondensés.

En le substituant aux deux atomes d'hydrogène du type hydrogène, on obtient le métal libre Ca''.

En le substituant aux deux atomes d'hydrogène dans le type eau, on obtient l'oxyde anhydre $Ca''O$ et le sulfure $Ca''S$.

En substituant le calcium à l'hydrogène dans le type acide chlorhydrique bicondensé, on obtient le chlorure, le bromure, l'iodure et le fluorure de calcium $CaCl^2$, $Ca''Br^2$, $Ca''I^2$ et $Ca''Fl^2$.

En remplaçant deux atomes d'hydrogène par du calcium dans le type eau bicondensé, on a la chaux éteinte ou hydrate de calcium $\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$.

Jusqu'ici on ne connaît pas de produits résultant de la substitution du calcium à l'hydrogène de l'ammoniaque.

Le calcium et l'oxygène, étant biatomiques l'un et l'autre, peuvent se saturer incomplétement et donner le groupe CaO'' biatomique, comme l'indique la figure suivante c [b] d a, où *a* représente un atome de calcium, et *b* un atome d'oxygène. On voit qu'un des centres d'attraction du calcium est saturé par un des centres d'attraction de l'oxygène et que le groupe contient encore en *c* et en *d* deux centres d'attraction non saturés. Je donnerai à ce radical CaO le nom de calcyle.

On connait l'oxyde de calcyle $\mathrm{CaO,O}$ obtenu par l'action de l'eau oxygénée sur la chaux, et le bichlorure de calcyle $\mathrm{CaO,Cl^2}$, obtenu par l'action du chlore sur le même corps.

Ces composés calcyliques sont remarquables par leur instabilité, tous les corps qui ont une tendance soit à se combiner directement à l'oxyde de calcium, soit à faire avec lui la double décomposition, mettent en liberté l'élément primitivement combiné avec cet oxyde. Ainsi, en faisant agir les acides sur le bioxyde de calcium ou sur le chlorure de calcyle, on met en liberté de l'oxygène ou du chlore et on donne naissance à un sel de chaux.

L'hygiène a mis à profit cette propriété du chlorure de calcyle (chlorure de chaux) pour avoir un dégagement constant et lent de chlore, il suffit pour cela d'abandonner ce composé au contact de l'air, l'anhydride carbonique s'empare de l'oxyde de calcium pour donner naissance à du carbonate de chaux et du chlore se dégage :

$$\underset{\text{CHLORURE DE CALCYLE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CaO}\\ \mathrm{Cl^2}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{\mathrm{CO^2}} = \underset{\text{CARBONATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{Ca}''\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} + \underset{\text{CHLORE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}}$$

Avant de connaître la biatomicité du calcium, on considérait le chlorure de chaux, comme un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium que l'on écrivait $\mathrm{CaCl + CaClO}$ en attribuant au calcium le poids atomique 20.

Aujourd'hui il est plus simple de considérer ce corps comme du chlorure simple de calcyle, parce que sans cela on serait obligé de doubler la formule.

Au lieu du calcyle CaO, on peut avoir le sulfocalcyle CaS'' et

même des radicaux plus sulfurés encore ; ainsi s'expliquent, l'existence du bisulfure de calcium $Ca''S^2 = CaS''S$ et celle du pentasulfure du même métal $CaS^4''S$.

Parmi les composés que forme le calcium, les plus importants sont : le carbonate de chaux, l'oxyde de calcium ou chaux et le sulfate de chaux.

Carbonate de chaux. — Ce corps est très-répandu dans la nature où il existe, soit cristallisé, soit amorphe et avec des degrés d'agrégation fort variables. Le marbre, l'aragonite, le spath d'Islande, la craie, la pierre à chaux, le calcaire oolithique, etc., sont également constitués par du carbonate de chaux.

Le carbonate de chaux se décompose avant de fondre, à moins qu'on n'empêche l'anhydride carbonique de se dégager ; dans ce dernier cas, il fond et cristallise en refroidissant : la substance qui se forme est identique au marbre qu'on peut même veiner en y ajoutant des oxydes divers.

Le carbonate de chaux est blanc, il est à peu près insoluble dans l'eau pure. Ce liquide en dissoudrait, suivant M. Peligot, $0^{gr},02$ par litre. Il se dissout dans l'eau chargée d'anhydride carbonique et passe alors à l'état de bicarbonate. Il suffit de faire bouillir cette dissolution pour que le carbonate neutre se précipite en même temps que l'anhydride carbonique se dégage. Cette propriété explique pourquoi certaines eaux produisent ces incrustations calcaires, ces stalagmites et ces stalactites que l'on rencontre dans les grottes, etc., etc.

Le carbonate de chaux est dimorphe, le spath d'Islande et l'aragonite représentent, en effet, deux variétés de ce corps cristallisé dans deux systèmes différents.

En faisant agir les divers acides sur le carbonate de chaux, on obtient un sel de chaux correspondant à l'acide employé et un dégagement d'anhydride carbonique.

Oxyde de calcium (*chaux*). — On prépare la chaux en calcinant au rouge le carbonate calcique :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 = CO^2 + CaO$$

CARBONATE DE CHAUX. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — CHAUX.

La chaux est blanche. En présence de l'eau, elle foisonne et se

délite en dégageant beaucoup de chaleur ; elle se transforme alors en hydrate de calcium $\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Cet hydrate, sous l'influence d'une chaleur rouge, perd une molécule d'eau et retourne à l'état de chaux anhydre $Ca''\Theta$. L'hydrate calcique a reçu le nom de chaux éteinte.

La chaux est blanche et infusible aux plus hautes températures, l'eau la dissout un peu, sa solubilité est moindre à chaud qu'à froid ; 1 partie de chaux exige pour se dissoudre 778 parties d'eau à 15° et 1270 parties d'eau à 100°.

L'eau sucrée dissout une grande quantité de chaux, la solution additionnée d'alcool dépose un composé de chaux et de sucre, la solution de sucrate de chaux se coagule également par la chaleur.

On admet ordinairement que la chaux portée au rouge sombre favorise la décomposition du gaz ammoniac, mais M. Bouis a reconnu qu'il n'y a rien de fondé dans cette assertion.

La chaux abandonnée à l'air se transforme en un carbonate fort dur. Mêlée à des matières siliceuses, comme le sable quartzeux et même à des matières non siliceuses, comme la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie), elle donne les mortiers.

La chaux qui renferme de l'argile (silicate d'alumine) a la propriété de durcir sous l'eau. Ce sont de tels mélanges qui constituent les chaux hydrauliques et les ciments. Ces derniers contiennent plus d'argile que les chaux hydrauliques.

Quand la chaux, sans contenir de l'argile, contient des substances étrangères, comme la magnésie, elle n'a plus la propriété de foisonner facilement en présence de l'eau. On la nomme alors chaux maigre, par opposition à la chaux la plus pure du commerce, qui prend le nom de chaux grasse.

Dans les laboratoires on obtient la chaux pure en décomposant les calcaires purs comme le marbre blanc statuaire par la chaleur. Toutefois on est presque toujours obligé de soumettre la chaux ainsi préparée à un lavage à l'eau distillée pour la débarrasser d'une petite quantité de chlorure qu'elle renferme.

Sulfate de chaux. — On rencontre dans la nature du sulfate de chaux hydraté répondant à la formule $\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^2 + aq$, c'est le gypse ou plâtre à bâtir, et du sulfate de chaux anhydre, connu en

minéralogie sous le nom d'anhydrite. Ce dernier est sans usage.

Le sulfate de chaux hydraté se trouve souvent en cristaux transparents qui ont la forme de fer de lance et qui se clivent facilement. Il est peu soluble dans l'eau et sa solubilité ne varie pas avec la température. Sa densité est de 2,31.

A chaud, le gypse perd son eau de cristallisation. Si on ne l'a pas trop fortement calciné il est susceptible de la reprendre en formant une pâte liante, qui durcit bientôt. C'est là ce qui constitue le plâtre à bâtir. Trop fortement chauffé, il devient, comme l'anhydrite, incapable de se combiner à l'eau, et par suite ne peut plus être employé à aucun usage. Chauffé avec des corps réducteurs, comme le charbon, le sulfate de chaux perd son oxygène et laisse un résidu de sulfure de calcium :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 + 2C = 2CO^2 + Ca''S$$

SULFATE DE CHAUX. — CHARBON. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — SULFURE DE CALCIUM.

Les sels de chaux se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Les carbonates alcalins les précipitent. Le précipité, qui n'est autre que du carbonate de chaux, se dissout dans une quantité d'eau suffisante à la faveur d'un courant de gaz carbonique. Mais il se dépose de nouveau par l'ébullition de la liqueur.

2° Les sulfates solubles et l'acide sulfurique les précipitent en blanc, mais comme le sulfate de chaux se dissout dans 500 gr. d'eau, on n'obtient pas de précipité avec les dissolutions très-étendues ; il suffit cependant, dans ce cas, d'additionner les liqueurs d'alcool pour faire paraître le précipité.

3° L'acide oxalique et les oxalates solubles y produisent un précipité grenu d'oxalate de chaux insoluble dans l'eau, l'acide acétique et la solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque, mais soluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique étendus.

4° L'acide hydrofluosilicique ne trouble pas la dissolution des sels de chaux.

5° Le chlorure de calcium et l'azotate de chaux sont facilement solubles dans l'alcool.

STRONTIUM St″ — BARYUM Ba″

Poids atomique du strontium = 87,5;
Poids moléculaire probable = 87,5.

Poids atomique du baryum = 137;
Poids moléculaire probable = 137.

Le baryum et le strontium sont deux métaux qui présentent de si grandes analogies que nous avons cru ne pas devoir séparer leur étude.

Ces métaux peuvent être préparés au moyen de la pile, par un procédé semblable à celui que nous avons décrit à l'occasion du calcium. Le baryum a été également obtenu par l'action du sodium sur l'oxyde de baryum chauffé au rouge.

Le baryum a une densité de 4 ou 5, et le strontium de 2,5. Le premier de ces métaux est d'un blanc d'argent et le second a une couleur jaune; ni l'un ni l'autre n'ont une volatilité suffisante pour qu'on puisse les distiller.

Le baryum et le strontium se comportent dans leurs combinaisons comme le calcium. Ils sont biatomiques, et par suite se combinent à un atome d'oxygène ou de soufre ou à deux atomes monoatomiques. Ainsi on connaît :

Le protoxyde de baryum ou baryte — $Ba''\Theta$ et le protoxyde de strontium ou strontiane $St''\Theta$.

Les monosulfures de baryum et de strontium $Ba''S$ et $St''S$.

Les chlorures de baryum et de strontium $Ba''Cl^2$ et $St''Cl^2$, etc.

En outre, un atome de l'un de ces métaux étant capable de s'unir à un autre atome biatomique en formant un groupe de même atomicité que lui, on peut avoir des oxydes et des sulfures de baryum et de strontium à plusieurs atomes d'oxygène, des oxychlorures, etc. Les seuls connus de ces composés sont le bioxyde de baryum $Ba\Theta^2$, qui s'obtient en chauffant le protoxyde au rouge sombre dans un courant d'air, le bioxyde de strontium $St\Theta^2$ que l'on prépare en faisant agir l'eau oxygénée sur le protoxyde, et les oxychlorures $Ba\Theta Cl^2$ et $St\Theta Cl^2$, que, d'après la nomenclature déjà adoptée par nous pour les composés analogues du calcium, nous appellerons chlorure de barytyle et chlorure de stronzyle.

Enfin, le baryum et le strontium peuvent se substituer à deux H dans le type eau deux fois condensé, et donner les hydrates

$$\left.\begin{matrix}Ba''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 \text{ et } \left.\begin{matrix}St''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2.$$

Ces hydrates prennent naissance dans l'action directe de l'eau sur les oxydes anhydres correspondants, mais ne peuvent point régénérer ces oxydes anhydres par la calcination. Soumis à l'action du chlore, ils perdent de l'eau et donnent les oxychlorures dont nous avons parlé.

Les principaux minerais de baryum et de strontium sont les sulfates de ces métaux. On peut préparer tous leurs autres composés au moyen de ces sels par le procédé suivant :

Le sulfate est calciné avec du charbon, qui le réduit à l'état de sulfure :

$$\underset{\text{SULFATE DE BARYTE.}}{SBa''\Theta^4} + \underset{\text{CHARBON.}}{2C} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{2C\Theta^2} + \underset{\text{SULFURE DE BARYUM.}}{Ba''S}$$

Ce sulfure est ensuite traité par l'acide azotique. Il se produit un azotate et de l'acide sulfhydrique. Cet azotate, calciné dans une cornue de porcelaine, laisse de la baryte ou de la strontiane anhydre (oxyde anhydre de baryum ou de strontium).

La baryte et la strontiane se délitent en présence de l'eau et passent à l'état d'hydrates. Ces hydrates, en réagissant sur les divers acides, peuvent donner tous les sels connus de ces deux métaux.

On pourrait encore précipiter directement la solution aqueuse du sulfure de baryum ou de strontium par un carbonate alcalin. Il se formerait ainsi un carbonate insoluble. Ce carbonate permettrait ensuite de préparer tous les sels possibles. Il suffirait pour cela de le traiter par les divers acides.

Les sels de baryum et de strontium se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils sont précipités par le carbonate d'ammoniaque, ce qui les distingue des sels alcalins et des sels magnésiens et les rapproche des sels calciques.

2° Les solutions très-étendues d'acide sulfurique et des sulfates solubles, et même la dissolution du sulfate de chaux, précipitent ces

sels. Cette propriété les sépare des sels calciques qui ne sont point troublés par la solution du dernier de ces réactifs.

3° Les sels barytiques et stronziques se distinguent entre eux par les réactions de l'acide hydrofluosilicique et de la solution étendue de chromate de potasse, qui précipitent seulement les sels barytiques. Ils se distinguent aussi par la solubilité du chlorure de strontium dans l'alcool absolu, où le chlorure de baryum est tout à fait insoluble.

MAGNÉSIUM Mg

Poids atomique = 24; Poids moléculaire probable = 24.

MM. Deville et Caron ont obtenu le magnésium par le procédé suivant.

On fait un mélange de :

Chlorure de magnésium anhydre. .	6 parties.
Sodium coupé en morceaux. . . .	1
Fluorure de calcium.	1
Chlorure de potassium.	1

On jette ce mélange dans un creuset rougi qu'on recouvre de son couvercle. Quand la fusion est complète, on agite la masse, et après le refroidissement on brise le creuset, où l'on trouve des globules de magnésium qu'on agglomère par une nouvelle fusion. Dans cette opération le sodium déplace le magnésium. Le chlorure de potassium sert à produire un chlorure double plus facilement attaquable que le chlorure de magnésium pur. Quant au fluorure de calcium, il fait l'office de fondant.

La densité du magnésium est de 1,743. Ce métal fond à une chaleur modérée et peut être distillé comme le zinc. Ses vapeurs brûlent à l'air avec un vif éclat. Cet éclat est plus considérable encore lorsque la combustion a lieu dans l'oxygène.

Le magnésium pur présente la blancheur et l'éclat de l'argent. Il est inaltérable à l'air sec, mais se ternit rapidement à l'air humide. Il se dissout avec facilité dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et peut même décomposer l'eau à froid. Toutefois cette dernière décomposition est fort lente.

Enfin le magnésium brûle dans le chlore et les vapeurs de brome d'iode et de soufre.

Le magnésium est biatomique. Il peut donc donner des composés de même nature que le baryum, le strontium et le calcium. On connaît :

L'oxyde anhydre de magnésium. . . .	MgO
Le bioxyde de magnésium.	MgO^2
L'hydrate de magnésium.	$\left.\begin{matrix} Mg'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$
Le chlorure de magnésium.	$MgCl^2$
Le bromure de magnésium.	$MgBr^2$
L'iodure de magnésium.	MgI^2
Le fluorure de magnésium.	$MgFl^2$

et divers oxysels provenant de la substitution du magnésium à l'hydrogène basique des acides. L'oxyde et l'hydrate de magnésium, et, parmi les sels, le carbonate et le sulfate de magnésie, sont les seuls composés qui soient employés, et encore ne sont-ils employés qu'en médecine, où tous quatre sont usités comme purgatifs et où l'hydrate est de plus employé à combattre les empoisonnements par l'anhydride arsénieux et par les acides.

Le principal minerai de magnésium est la dolomie, carbonate double de chaux et de magnésie. Pour en extraire le magnésium on traite le double carbonate par l'acide sulfurique; il se dégage de l'anhydride carbonique, et un mélange de sulfate de chaux et de sulfate de magnésie prend naissance. Le dernier de ces sulfates étant très-soluble, tandis que le premier l'est à peine, on les sépare facilement par cristallisation. En précipitant ensuite la solution du sel magnésien par un carbonate alcalin, on obtient un carbonate de magnésium qui peut servir à préparer tous les sels de ce métal. Ce carbonate a pour formule $\left.\begin{matrix} (CO'')^3 \\ Mg^4 \end{matrix}\right\} O^7$.

Le sulfate de magnésie cristallisé à 15° contient 7 molécules d'eau, mais en variant les conditions de la cristallisation on peut l'obtenir également cristallisé avec 1, 2, 5, 6... 12 molécules d'eau.

Le sulfate de magnésie forme avec les sulfates alcalins des sulfates

doubles qui cristallisent avec 6 molécules d'eau. Le sel double de magnésium et de potassium répond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Mg'' \end{matrix}\right\} O^2, \quad \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 6\ aq.$$

Les sels solubles de magnésium se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique, ni par les sulfures alcalins;

2° Le carbonate d'ammoniaque ne les précipite pas;

3° L'ammoniaque y fait naître un précipité d'hydrate de magnésium, si les liqueurs sont neutres et ne contiennent pas de sels ammoniacaux, sans quoi il se formerait un sel double ammoniaco-magnésien indécomposable par l'ammoniaque. Même quand la liqueur est neutre la moitié du sel seulement est décomposée, parce qu'il se produit dans la réaction un sel ammoniacal qui s'oppose à la décomposition de l'autre moitié;

4° Le phosphate d'ammoniaque produit dans la solution des sels de magnésium un précipité grenu et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

ZINC Zn

Poids atomique = 32,75; Poids moléculaire = 32,75.

Le zinc s'extrait de la blende (sulfure de zinc) et de la calamine (carbonate de zinc). Ces deux minerais sont grillés. La blende se transforme en oxyde par oxydation, et le carbonate donne également de l'oxyde, en perdant de l'anhydride carbonique. L'oxyde produit, calciné avec du charbon, donne du zinc métallique. L'appareil qui est destiné à cette réduction peut être tel que le métal fonde et s'écoule à mesure qu'il devient libre; on dit alors que l'on emploie la méthode *per descensum*, mais on peut aussi faire usage d'appareils dans lesquels le zinc se réduit en vapeurs et distille; c'est ce qui constitue la méthode *per ascensum*.

Le zinc du commerce est impur; on peut le distiller, mais on ne parvient pas ainsi à le débarrasser des métaux étrangers. Le meilleur moyen pour l'avoir pur consiste à réduire l'oxyde de zinc pur

par le charbon également pur que l'on prépare en calcinant du sucre.

Le zinc présente une couleur d'un gris bleuâtre, il paraît être dimorphe; son point de fusion est à 500°, il distille au rouge.

Le zinc est peu flexible, mais très-malléable; lorsqu'il est allié à d'autres métaux, il devient cassant; il acquiert la même propriété lorsqu'on le chauffe à 200°.

Le zinc a une densité qui varie de 6,86 à 7,21, selon qu'il est simplement fondu ou qu'il est laminé.

A la température ordinaire, le zinc s'oxyde à la surface, mais l'oxyde formé préserve le métal d'une oxydation ultérieure; au rouge, il brûle avec beaucoup d'éclat, en répandant des fumées blanches d'oxyde de zinc. C'est même ainsi que l'on prépare cet oxyde dans l'industrie.

Le zinc décompose la vapeur d'eau à 100°; à froid, il se substitue à l'hydrogène des acides. Nous avons vu que c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'hydrogène.

L'argent, l'or, le platine, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, l'étain, le cadmium, le mercure, le plomb, etc., sont déplacés par le zinc de leurs solutions salines.

A chaud, les hydrates de potassium et de sodium, et même la solution d'ammoniaque, dissolvent ce métal avec dégagement d'hydrogène. Il se forme dans ce cas des zincates alcalins.

$$\underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{ZINC.}}{Zn''} = \underset{\text{ZINCATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Le zinc forme un protoxyde $Zn\Theta$ et un bioxyde $Zn\Theta^2$. Le bioxyde obtenu par l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde est un corps très-instable.

On connaît en outre des composés chlorés, bromés, iodés, correspondant au type $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ deux fois condensé, dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome de zinc, ce sont :

Le chlorure de zinc. . . . . . $ZnCl^2$
Le bromure de zinc. . . . . . $ZnBr^2$
L'iodure de zinc. . . . . ZnI^2

Le zinc donne également avec le soufre le composé ZnS ; il entre dans le type eau deux fois condensé, où il se substitue à deux H et forme ainsi l'hydrate de zinc $\left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, dont le protoxyde $Zn''O$ est l'anhydride. Cet hydrate fait la double décomposition avec les acides et donne des sels bien définis.

Parmi ces derniers, on doit remarquer le sulfate. Ce sel est isomorphe avec le sulfate de magnésie; comme lui, il cristallise avec 7 molécules d'eau, dont 6 peuvent se dégager lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°; enfin, comme le sel magnésien, il se combine au sulfate de potasse et donne naissance au composé :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Zn'' \end{matrix}\right\} O^2, \quad \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 6 \text{ aq.}$$

Les sels de zinc sont caractérisés par les propriétés suivantes :

1° L'acide sulfhydrique ne les précipite pas, à moins que le sel ne dérive d'un acide faible comme l'acide acétique, auquel cas il se forme un précipité blanc de sulfure de zinc ;

2° Le sulfure d'ammonium y fait naître un précipité blanc de sulfure de zinc, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ;

3° La potasse y produit un précipité blanc d'hydrate de zinc, soluble dans un excès de réactif;

4° L'ammoniaque se comporte comme la potasse;

5° Les carbonates de potasse et de soude donnent avec les sels de zinc un précipité blanc de carbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif;

6° Le carbonate d'ammoniaque se comporte de la même manière, à cette différence près que le précipité se dissout dans un excès de réactif.

CADMIUM Cd

Poids atomique = 112; Poids moléculaire = 112.

Le cadmium est presque constamment uni au zinc dans la nature. Lorsqu'on soumet les minerais zincifères aux opérations métallurgiques, le cadmium distille le premier, parce qu'il est plus volatif que le zinc; par des distillations successives on peut l'obtenir pur.

Le cadmium est blanc, très-ductile et très-malléable; sa densité est de 8,7; il fond au-dessous du rouge et sa vapeur brûle à l'air avec éclat.

Il forme des composés entièrement analogues à ceux que forme le zinc. Ainsi l'on connaît :

Un oxyde	CdO
Un sulfure	CdS
Un hydrate	$\left.\begin{matrix}Cd''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Un chlorure	$CdCl^2$
Un bromure	$CdBr^2$
Un iodure	CdI^2, etc.

L'oxyde et l'hydrate de cadmium font la double décomposition avec les acides, et donnent naissance à des sels qui sont isomorphes avec ceux de zinc et de magnésium.

Ces sels jouissent des propriétés suivantes :

1° L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité jaune insoluble dans les sulfures alcalins et soluble dans l'acide chlorhydrique. Le précipité se forme même lorsque le sel de cadmium est mêlé à une solution de cyanure potassique;

2° La potasse et la soude y font naître un précipité blanc d'hydrate de cadmium insoluble dans un excès de réactif;

3° L'ammoniaque donne le même précipité, mais un excès de réactif le dissout.

CUIVRE Cu

Poids atomique = 63; Poids moléculaire probable = 63.

Il existe dans la nature du cuivre natif, mais le principal minerai de ce métal est un sulfure double de cuivre et de fer.

Ce minerai est d'abord soumis à un grillage qui transforme le sulfure de fer en oxyde de fer et anhydride sulfureux. L'oxyde de fer passe dans les scories siliceuses à l'état de silicate fusible.

Le produit de cette première opération se nomme matte.

La matte, soumise à un traitement identique à celui que nous venons de décrire, achève de se dépouiller de fer et donne ce que l'on appelle la matte blanche.

En grillant ensuite la matte blanche, on obtient le cuivre brut; le sulfure de cuivre se transforme en effet en anhydride sulfureux et oxyde de cuivre, et ce dernier oxyde réagit sur le sulfure non encore décomposé, en donnant naissance à du cuivre et à de l'anhydride sulfureux.

$$\underset{\text{SOUS-SULFURE DE CUIVRE.}}{Cu^2S} + \underset{\text{PROTOXYDE DE CUIVRE.}}{2CuO} = \underset{\text{CUIVRE}}{4Cu} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{SO^2}$$

En grillant le cuivre brut dans un four siliceux, on détermine la formation d'une certaine quantité d'oxyde qui achève d'éliminer le soufre en même temps que les oxydes des métaux étrangers s'unissent à la silice du four et forment des silicates qui passent dans les scories.

Enfin, pour que le cuivre ne contienne pas d'oxyde, on le fond; on place du charbon à sa surface et l'on agite la masse avec du bois vert. Les gaz carbonés qui se dégagent de ce bois, sous l'influence de la chaleur, achèvent de réduire l'oxyde de cuivre qui est disséminé dans la masse métallique.

Ces deux dernières opérations prennent le nom d'affinage.

On peut obtenir du cuivre chimiquement pur en réduisant l'oxyde de ce métal par l'hydrogène.

Le cuivre est rouge, sa malléabilité est suffisante pour qu'on puisse le réduire en feuilles transparentes; il est également très-ductile et très-tenace.

On l'obtient artificiellement cristallisé en cubes, et c'est également cette forme qu'il affecte dans la nature. La densité de ce métal est de 8,85.

Le cuivre acquiert par le frottement une odeur désagréable. Il fond à 778° environ; il ne s'oxyde pas à l'air sec à la température ordinaire; à chaud, il s'oxyde sans incandescence; exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche de carbonate de cuivre hydraté (vert-de-gris); mais cette couche préserve le métal contre une altération plus profonde.

L'acide azotique attaque le cuivre à froid et l'acide sulfurique le dissout à chaud; dans le premier cas, il se produit du bioxyde d'a-

zote et de l'azotate de cuivre ; dans le second, du sulfate de cuivre et de l'anhydride sulfureux :

$$1^\circ \quad 8\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\Theta^2\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 3\mathrm{Cu}'' = 3\left(\left.\begin{matrix}(\mathrm{Az}\Theta^2)^2\\ \mathrm{Cu}''\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)$$

ACIDE AZOTIQUE. — CUIVRE. — AZOTATE DE CUIVRE.

$$+ \; 4\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2\mathrm{Az}\Theta$$

EAU. — PROTOXYDE D'AZOTE.

$$2^\circ \quad 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta^{2''}\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + \mathrm{Cu}'' = \left.\begin{matrix}\mathrm{S}\Theta^{2''}\\ \mathrm{Cu}''\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

ACIDE SULFURIQUE. — CUIVRE. — SULFATE DE CUIVRE.

$$+ \; 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \mathrm{S}\Theta^2$$

EAU. — ANHYDRIDE SULFUREUX.

En présence des acides, le cuivre absorbe facilement l'oxygène de l'air ; il s'oxyde aussi en présence de l'ammoniaque et se dissout en donnant une liqueur d'un beau bleu.

Le cuivre, préalablement chauffé, brûle dans le chlore en donnant naissance à du protochlorure de cuivre, il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le brome et la plupart des métaux.

Biatomique, le cuivre peut se substituer à l'hydrogène, soit dans les types simples qui renferment plus d'un atome de ce corps, soit dans les types condensés ; de plus, le cuivre peut se combiner à lui-même et donner le groupe Cu^2, qui reste biatomique et peut, lui aussi, se substituer dans les types.

L'atome simple de cuivre donne les composés suivants :

Le bichlorure de cuivre.	CuCl^2
Le bibromure de cuivre.	CuBr^2
Le bifluorure de cuivre.	CuFl^2
Le protoxyde de cuivre	$\mathrm{Cu}\Theta$
L'hydrate de cuivre au maximum.	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cu}''\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$
Le protosulfure de cuivre	CuS

et les divers sels de cuivre au maximum résultant de la substitution de l'atome Cu à un nombre pair d'atomes de l'hydrogène basique des acides.

Quant au groupe Cu^2, il entre dans :

Le protochlorure.	Cu^2Cl^2
Le protobromure	Cu^2Br^2
Le proto-iodure.	Cu^2I^2
Le protofluorure.	Cu^2Fl^2
Le sous-oxyde.	Cu^2O
Le sous-sulfure	Cu^2S

et dans la constitution de protosels fort instables résultant du remplacement d'un nombre pair d'atomes de l'hydrogène typique des acides par le groupe Cu^2 biatomique.

En outre de ces deux séries de composés, le cuivre forme avec l'oxygène un bioxyde CuO^2 que l'on obtient en faisant agir l'eau oxygénée sur l'hydrate de cuivre, et un acide cuivrique dont la composition n'est point encore exactement déterminée.

Le sulfate de cuivre cristallise avec cinq molécules d'eau qu'il peut perdre par la chaleur en perdant en même temps sa couleur bleue et devenant d'une blancheur parfaite. La moindre quantité d'eau lui rendant sa nuance première, ce corps devient un réactif précieux pour reconnaître la présence de l'eau.

Le sulfate de cuivre forme des sulfates doubles avec les sulfates alcalins, il se combine aux sulfates de magnésie, de zinc, de fer au minimum, etc., en donnant des cristaux qui renferment 5 molécules d'eau quand le cuivre y domine, et 7 lorsque c'est l'autre métal; ces cristaux sont toujours isomorphes entre eux lorsqu'ils renferment la même quantité d'eau.

On reconnaît le cuivre dans les analyses aux caractères suivants :

1° Une lame de fer se recouvre d'une couche de cuivre parfaitement adhérente et d'un beau rouge, lorsqu'on la plonge dans les solutions salines de ce métal.

2° L'acide sulfhydrique fait naître dans ces solutions un précipité insoluble dans les sulfures alcalins, ce précipité ne se produit pas en présence du cyanure de potassium.

On peut ensuite distinguer les sels au maximum des sels au minimum.

1° La potasse donne avec les sels au minimum un précipité jaune insoluble dans un excès de réactif, les sels au maximum sont précipités par le même réactif en bleu sale, et le précipité devient noir par

l'ébullition, pourvu que la potasse ait été ajoutée en quantité suffisante pour décomposer en totalité le sel cuivrique.

2° L'ammoniaque produit dans les sels au maximum et au minimum un précipité soluble dans un excès de réactif; seulement, avec les sels au maximum, la solution ammoniacale est d'un beau bleu, tandis qu'avec les sels au minimum cette solution est incolore et ne bleuit qu'au contact de l'air.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux ; le meilleur moyen de combattre l'empoisonnement par les préparations cuivriques consiste à administrer quelques blancs d'œufs et à donner ensuite un vomitif. L'albumine de l'œuf forme avec le cuivre un composé peu soluble et l'on parvient ainsi à empêcher l'absorption de ce métal pendant le temps qu'exige l'émétique pour déterminer le vomissement.

On a proposé de substituer à l'albumine du fer en limaille, qui précipite le cuivre à l'état métallique, ou du sulfure de fer qui donne naissance à du sulfure de cuivre.

Le cuivre entre dans plusieurs alliages usuels. Uni au zinc, il constitue le laiton ; uni à l'étain, il constitue le bronze. Enfin, nous avons vu que l'argent des monnaies et l'argent employé dans la joaillerie est allié au cuivre.

MERCURE Hg

Poids atomique = 200 ; Poids moléculaire = 200.

Le mercure se rencontre à l'état natif, mais en trop petite quantité pour être exploité. C'est surtout du sulfure de mercure ou cinabre que l'on extrait ce métal. Les principales mines en exploitation sont à Almaden, en Espagne, et à Iddria, en Illyrie. Bien que les procédés métallurgiques employés varient un peu avec les lieux relativement à la disposition des appareils, ils se réduisent chimiquement à un seul, qui consiste à griller le minerai. Le soufre passe à l'état d'anhydride sulfureux et le mercure devient libre :

$$\underset{\text{SULFURE DE MERCURE.}}{HgS} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{SO^2} + \underset{\text{MERCURE.}}{Hg}$$

On peut aussi déplacer le mercure de son sulfure en chauffant ce dernier avec du fer.

$$\underset{\text{SULFURE DE MERCURE.}}{HgS} + \underset{\text{FER.}}{Fe} = \underset{\text{SULFURE DE FER.}}{FeS} + \underset{\text{MERCURE}}{Hg}$$

Le mercure obtenu par l'une de ces méthodes est filtré à travers des peaux de chamois et enfermé dans des bouteilles de fer.

Si l'on veut avoir le métal pur, il faut le traiter par une quantité d'acide azotique insuffisante pour le dissoudre et abandonner le tout pendant 24 heures ; il se forme d'abord de l'azotate de mercure, et les métaux étrangers se substituent ensuite au mercure de cet azotate. Après 24 heures tous ces métaux sont entrés en solution et la partie de mercure non attaquée reste à l'état de pureté absolue.

Le mercure est liquide à la température ordinaire, il se solidifie à 40° et bout à 350° du thermomètre à air.

A l'état solide, ce métal est d'un blanc d'argent, il est malléable et cristallise en octaèdres, sa densité est de 14,4 ; à l'état liquide sa densité est de 13,59 et sa densité de vapeur est de 6,976.

Le mercure pur n'adhère pas aux vases de verre ou de porcelaine. Lorsqu'il est allié à du plomb ou à d'autres métaux, il adhère au contraire aux vases et prend la forme de gouttelettes allongées ; on dit alors qu'il fait la queue.

A l'air, le mercure s'oxyde lentement. Cette oxydation devient beaucoup plus vive à une température voisine de 350°. Elle se fait aussi très-bien à froid en présence de l'oxygène ozonisé.

Le mercure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. L'acide azotique le dissout rapidement. A froid et en présence d'un excès de métal, il se forme de l'azotate de mercure au minimum; à chaud et lorsqu'on emploie un excès d'acide, il se produit de l'azotate au maximum. L'acide sulfurique bouillant dissout le mercure en dégageant de l'anhydride sulfureux. Selon que le métal ou l'acide dominent, le sulfate qui prend naissance est au maximum ou au minimum.

En présence de l'air et des acides, les chlorures alcalins font passer le mercure à l'état de chlorure. C'est par cette réaction que l'on peut expliquer l'absorption de ce métal par la peau.

Le chlore, le brome et l'iode se combinent directement au mercure à froid. Le soufre peut aussi entrer directement en combinaison avec ce métal. Les composés mercuriels absorbables agissent comme des poisons sur l'économie animale. Les ouvriers qui respirent des vapeurs mercurielles finissent généralement par être atteints d'un tremblement connu sous le nom de tremblement mercuriel.

La médecine a su tirer du mercure un parti avantageux ; les composés mercuriels sont employés avec succès contre la syphilis, contre les inflammations membraneuses, etc., etc.

Le mercure comme le cuivre est biatomique, et comme ceux du cuivre, ses atomes ont la propriété de se combiner à eux-mêmes en perdant une partie seulement de leur capacité de saturation. Il en résulte que non-seulement l'atome Hg peut se substituer dans les types à 2H, mais que le groupe Hg^2 fait aussi fonction de radical biatomique et peut se substituer à H^2.

Les composés dans lesquels entre l'atome Hg portent le nom de composés au maximum et ceux dans lesquels entre le groupe Hg^2 prennent celui de composés au minimum.

Les principaux composés au maximum sont :

Le bichlorure de mercure.	$HgCl^2$
Le bibromure.	$HgBr^2$
Le biiodure.	HgI^2
Le bifluorure.	$HgFl^2$
Le protoxyde.	HgO
Le protosulfure.	HgS

et les sels au maximum, résultant de la substitution de l'hydrogène basique des acides par l'atome biatomique Hg.

Les principaux composés au minimum sont :

Le protochlorure de mercure.	Hg^2Cl^2
Le protobromure.	Hg^2Br^2
Le proto-iodure	Hg^2I^2
Le sous-oxyde ou oxydule.	Hg^2O
Le sous-sulfure.	Hg^2S

et les sels au minimum qui résultent de la substitution du radical biatomique Hg^2 à l'hydrogène typique des acides.

Le bichlorure de mercure a reçu le nom de sublimé corrosif ; il peut être obtenu, soit par l'action du chlore sur le mercure, soit par la distillation d'un mélange de sel marin et de sulfate de mercure au maximum :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Hg^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Hg^{\prime\prime} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

SULFATE DE MERCURE AU MAXIMUM. — CHLORURE DE SODIUM. — SULFATE DE SOUDE. — BICHLORURE DE MERCURE.

Cette distillation s'opère dans un grand ballon chauffé au bain de sable (*fig.* 20). Le bichlorure se sublime sur la partie supérieure froide du matras.

Le protochlorure peut être obtenu soit en broyant le bichlorure avec du mercure, soit en distillant le sulfate de mercure au minimum avec du chlorure de sodium :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Hg^{2\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + Hg^2Cl^2$$

SULFATE DE MERCURE AU MINIMUM. — CHLORURE DE SODIUM. — SULFATE DE SOUDE. — PROTOCHLORURE DE MERCURE.

soit en précipitant un sel soluble au minimum, comme l'azotate, par un chlorure soluble.

Le chlorure précipité a reçu en pharmacie le nom de précipité blanc ; c'est le plus actif. Celui qui a été préparé par l'un des deux autres procédés se nomme calomel. Lorsqu'on le distille et qu'on reçoit la vapeur dans un appareil plein d'air, ce fluide s'interpose entre les molécules qui se condensent et l'on obtient une poudre que l'on appelle calomel à la vapeur, parce qu'autrefois on substituait la vapeur d'eau à l'air, dans cette opération. Le calomel à la vapeur est moins actif que le précipité blanc, mais il est plus actif que celui que l'on obtient en sublimant le protochlorure sous forme de masses solides que l'on porphyrise ensuite.

Les sels de mercure se reconnaissent aux propriétés suivantes :

1° Ils donnent avec l'acide sulfhydrique un précipité noir insoluble dans le sulfure d'ammonium et dans l'acide azotique bouillant ;

2° Une lame de cuivre y détermine un dépôt de mercure avec lequel elle s'amalgame en prenant la couleur blanche. On peut lui rendre sa couleur première en chauffant pour vaporiser le mercure. Si l'on opère de manière à recueillir les vapeurs on peut recueillir du *mercure* coulant.

Les caractères que nous allons énumérer distinguent en outre les sels de mercure au maximum des sels au minimum du même métal :

1° Les alcalis caustiques et l'ammoniaque, font naître dans la solution des sels au minimum, un précipité noir d'oxydule de mercure qui se décompose presque instantanément en mercure et protoxyde de ce métal :

$$\underset{\text{SOUS-OXYDE DE MERCURE.}}{Hg^2O} = \underset{\text{PROTOXYDE DE MERCURE.}}{HgO} + \underset{\text{MERCURE.}}{Hg}$$

Les sels au maximum donnent au contraire, avec les alcalis, un précipité jaune de protoxyde stable à la température ordinaire ;

2° Les chlorures solubles et l'acide chlorhydrique déterminent la formation d'un précipité blanc de protochlorure de mercure dans la solution des sels au minimum et ne troublent pas celle des sels au maximum ;

3° Les iodures solubles donnent avec les sels au minimum un précipité jaune verdâtre de proto-iodure, tandis qu'ils produisent avec les sels au maximum un précipité rouge orangé soluble dans un excès de sel mercuriel ou d'iodure alcalin.

Le protoxyde de mercure forme avec l'ammoniaque un composé qui répond à la formule $3HgO,Hg''Az^2H^4 + 3aq$. Ce corps, en présence des acides donne des sels parfaitement définis. Nous n'émettrons aucune hypothèse sur la constitution de ce composé, dont il ne nous paraît pas possible d'établir un peu sûrement la formule rationnelle.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DES MÉTAUX BIATOMIQUES

La biatomicité des métaux dont nous venons de parler ne devient manifeste que si l'on admet les poids atomiques que nous leur avons assignés. Si l'on conserve, au contraire, les poids atomiques anciens, la biatomicité de ces métaux disparaît ; dès lors il devient d'une grande importance que nos poids atomiques actuels soient établis sur des bases solides.

Ces poids atomiques reposent sur toutes les grandes lois que nous avons exposées ailleurs. Toutes les méthodes donnent des résultats concordants, qui se corroborent les uns les autres.

1° Ces poids atomiques se déduisent tous de la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques, et cela sans exception aucune.

2° Le mercure forme avec un radical organique, l'éthyle, un composé qui contient évidemment deux molécules d'éthyle, puisqu'on peut y remplacer la moitié et jamais moins de la moitié de ce radical par du chlore, du brome ou de l'iode.

De plus, si, après avoir substitué le chlore, le brome ou l'iode à une première molécule d'éthyle, on substitue un second atome de ces corps simples à une seconde molécule de ce radical composé, on obtient des chlorure, bromure ou iodure de mercure, dans lesquels on se trouve ainsi conduit à admettre deux atomes de chlore, de brome ou d'iode. Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par la densité de vapeur du bichlorure de mercure et par le poids moléculaire que l'on en déduit pour ce composé.

Or le bichlorure de mercure donne lieu à de doubles décompositions très-nettes dans lesquelles il se produit d'autres composés mercuriels du même degré ; tels que le protoxyde et les sels au maximum. Dans tous ces composés, c'est toujours la même quantité de mercure qui entre en réaction.

On peut aussi, il est vrai, transformer le bichlorure de mercure en protochlorure. Mais, dans cette transformation, on obtient un corps dans lequel fonctionne au moins la même quantité de mercure et probablement le double.

Il résulte de toutes ces considérations que la plus petite quantité de mercure qui puisse se transporter d'une combinaison dans une autre par voie de double décomposition est égale à 200, ou, en d'autres termes, que 200 est le poids atomique du mercure.

3° Le cuivre forme deux degrés de combinaison qui présentent les plus étroites relations avec les composés mercuriels du même ordre. On en conclut que ces composés ont la même formule que ceux du mercure. Dès lors le bichlorure de cuivre doit s'écrire $GuCl^2$, et l'on déduit de cette formule le poids atomique 63 pour le cuivre.

4° Le sulfate de cuivre est susceptible de former des sulfates doubles avec les sulfates alcalins. Ces sulfates doubles sont isomorphes avec les sels de même nature à base de cadmium, de zinc, *de magnésium,* de strontium, de baryum et probablement de cal-

cium, bien que jusqu'ici la détermination expérimentale manque pour ce dernier métal ; tous ces sels cristallisent avec 6 molécules d'eau.

Les métaux précédents sont encore isomorphes par d'autres sels, tels que les sulfates simples qui cristallisent tantôt avec 7, tantô avec 5 molécules d'eau et qui présentent les mêmes formes lorsqu'ils renferment la même quantité d'eau.

Enfin, pour plusieurs d'entre eux on observe l'isomorphisme entre les carbonates, les chlorates, les bromates, les tungstates, etc.

De l'isomorphisme qui existe entre les composés des divers métaux que nous avons cités, il faut conclure, d'après la loi de Mitscherlich, que ces composés doivent être représentés par des formules semblables, d'où l'on déduit pour ces métaux les poids atomiques que nous avons adoptés et qui sont d'accord avec leur capacité calorifique. Ainsi, considérations tirées des densités de vapeur, considérations tirées de la loi de Dulong et Petit, considérations tirées de la loi de Mitscherlich, considérations basées sur les ressemblances chimiques, tout s'accorde à nous faire considérer comme étant l'expression de la vérité les nouveaux poids atomiques et par cela même la biatomicité des métaux que nous venons de passer en revue.

A cause de l'isomorphisme des composés du magnésium avec ceux du cuivre, du cadmium, du zinc, du calcium, du baryum et du strontium, on a donné à l'ensemble de ces métaux le nom de série magnésienne. A cette série on ajoute généralement certains métaux tétratomiques, tels que le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt. Ces corps forment, en effet, des composés au minimum non saturés, qui sont représentés par les mêmes formules que ceux des métaux précédemment cités et sont isomorphes avec eux. Toutefois, ces quatre métaux s'éloignant complétement des autres par leurs combinaisons au maximum ont dû être placés dans une famille différente, leur isomorphisme avec les vrais métaux magnésiens, n'en reste pas moins favorable aux formules par lesquelles on représente aujourd'hui leurs composés au minimum et par suite aux poids atomiques que l'on en déduit.

TROISIÈME FAMILLE (MÉTAUX TRIATOMIQUES)

Cette famille renferme l'or et le vanadium, l'or seul mérite de fixer notre attention.

OR $\left.\begin{matrix} Au''' \\ Au''' \end{matrix}\right\}$

Poids atomique = 196,5; Poids moléculaire probable = 393,0.

L'or se rencontre à l'état natif. On le trouve tantôt régulièrement cristallisé en cubes ou en octaèdres, tantôt en masses isolées qui ont reçu le nom de pépites, quelquefois il est pur, mais le plus souvent il est allié à l'argent, au platine, au rhodium, etc.

On fait agir le mercure métallique sur le minerai et l'on dissout ainsi l'or et l'argent, en distillant ensuite l'amalgame, on obtient un alliage de ces deux derniers métaux.

Enfin cet alliage, chauffé pendant 24 ou 30 heures avec un cément composé de sel marin et de brique pilée perd la presque totalité de son argent. Ce corps passe à l'état de chlorure d'où on l'extrait par les procédés dont nous avons parlé. Il est probable que dans cette opération la silice agit sur le sel marin en même temps que l'humidité atmosphérique et qu'il se produit de l'acide chlorhydrique. Ce serait ensuite cet acide qui ferait passer l'argent à l'état de chlorure.

Si l'on veut avoir de l'or absolument pur, le mieux est d'en préparer le chlorure en dissolvant ce métal dans l'eau régale et de verser dans la solution de ce sel une solution de sulfate de fer au minimum et un peu d'acide chlorhydrique, l'or très-pur se précipite sous la forme d'une poussière brune que l'on peut agréger par la fusion.

L'or est jaune ou plutôt rouge lorsqu'on fait réfléchir plusieurs fois la lumière à la surface avant de la faire arriver à l'œil ; vu par transmission, il présente une teinte verte.

L'eau régale le dissout aisément à chaud. L'acide sélénique l'attaque aussi; aucun autre acide n'a d'action sur lui.

L'or fond à 1100° environ, il est le plus malléable et le plus ductile des métaux ; sa ténacité est moindre que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent. Il s'écrouit avec facilité.

L'or est rapidement attaqué, même à froid, par le chlore et le brome.

La densité de l'or est de 19,5. Ce métal est mou, pour pouvoir le travailler commodément, on est dans l'usage de l'allier, soit à l'argent, soit au cuivre.

L'or étant triatomique peut s'unir soit à trois atomes monoatomiques, en formant un composé saturé, soit à un seul de ces atomes en faisant un composé non saturé. On connaît :

Le protochlorure d'or.	$Au'''Cl$
Le proto-iodure.	$Au'''I$
Le perchlorure d'or.	$Au'''Cl^3$
Le perbromure d'or.	$AuBr^3$, etc.

Comme un nombre impair d'atomes de chlore ne sauraient être remplacés par l'oxygène et les corps biatomiques en général, il intervient deux atomes d'or dans les oxydes et les sulfures de ce métal. On connaît :

Un protoxyde d'or	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\} O$
Et un sesquioxyde.	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\} O^3$
Un protosulfure d'or	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\} S$
Et un sesquisulfure	$\left.\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right\} S^3$

Le sesquioxyde d'or paraît jouer le rôle d'anhydride acide; de fait, il réagit sur la potasse et donne un composé cristallisable; ce composé, connu sous le nom d'aurate de potasse, répond à la formule $\left.\begin{matrix}Au'''\\K\end{matrix}\right\} O^2 + 3aq.$

On reconnaît l'or dans les analyses aux propriétés suivantes :

Le perchlorure d'or est déliquescent, mais l'éther en est encore plus avide que l'eau ; aussi l'enlève-t-il à ce dernier liquide, lorsqu'on l'agite avec une solution aqueuse de ce corps.

Les sels d'or ne sont pas précipités par les carbonates alcalins. Le

carbonate d'ammoniaque y produit un précipité qui détone avec la plus grande facilité et qui est connu sous le nom d'or fulminant.

Les sels de potasse et d'ammoniaque ne les précipitent pas.

Le sulfate de fer au minimum réduit le chlorure d'or, surtout si l'on a soin d'additionner préalablement la dissolution d'un peu d'acide chlorhydrique; l'or se précipite alors sous la forme d'une poussière brune.

Les sels d'or sont abondamment précipités par les iodures solubles.

Le protochlorure d'étain y produit un précipité. Lorsque les dissolutions sont étendues et que le protochlorure d'étain est mêlé avec un peu de perchlorure, ce précipité acquiert une belle couleur pourpre.

QUATRIÈME FAMILLE (MÉTAUX TÉTRATOMIQUES)

ALUMINIUM Al''''

Poids atomique = 27,5; Poids moléculaire inconnu.

L'aluminium peut être obtenu, soit en décomposant à chaud le chlorure d'aluminium anhydre par le sodium, soit en soumettant à l'action d'un courant électrique le chlorure double d'aluminium et de sodium fondu. Dans les deux procédés, on doit ensuite agglomérer le métal par une ou plusieurs fusions ; le fondant dont on fait usage est le chlorure double de sodium et d'aluminium.

L'aluminium est d'une couleur blanche intermédiaire entre celle du zinc et celle de l'argent; il est très-malléable, très-ductile et jouit d'une grande ténacité. Il est très-sonore, conduit très-bien l'électricité et fond à une température supérieure à la température de fusion du zinc et inférieure à la température de fusion de l'argent.

La densité de l'aluminium est de 2,56, elle peut s'élever à 2,67 par le laminage.

L'aluminium ne s'oxyde directement à aucune température, il décompose l'eau au rouge blanc avec production d'alumine; les acides azotique et sulfurique ne l'attaquent qu'à la température de

l'ébullition, l'acide chlorhydrique le dissout, au contraire, avec une grande facilité.

L'aluminium se dissout également dans la dissolution des bases puissantes comme la potasse ou la soude. On observe dans ce cas un dégagement d'hydrogène et la production d'un aluminate alcalin.

On peut obtenir un composé d'aluminium et de carbone ou d'aluminium et de silicium; ces composés sont analogues à la fonte.

L'aluminium ne s'allie pas au mercure, il forme avec le cuivre un alliage qui jouit de la propriété de se souder à lui-même au rouge sombre, à la manière du fer.

On ne connait aucun composé où l'aluminium entre pour un seul atome. Ce sont toujours deux atomes de ce corps qui interviennent dans les réactions. On serait, par suite, tenté d'admettre pour l'aluminium un poids atomique double de celui que nous avons admis, mais l'isomorphisme des composés aluminiques et des composés de fer au maximum ne laisse aucun doute sur la vraie formule des sels aluminiques, et y démontre l'existence du groupe Al^2.

Chaque atome d'aluminium étant tétratomique et deux atomes d'un corps quelconque ne pouvant s'unir sans échanger au moins deux unités d'affinités, le groupe Al^2 doit être, et est en effet, hexatomique.

On connait des composés qui résultent de la combinaison de l'aluminium avec les radicaux monoatomiques tels que le chlore, le brome, etc.; ces composés répondent tous à la formule Al^2R^6 ; on connait également des combinaisons de l'aluminium avec les métalloïdes biatomiques, comme l'oxygène et le soufre. Elles sont représentées par la formule générale $Al^2R''^3$.

L'oxyde d'aluminium ou alumine Al^2O^3 se rencontre cristallisé dans la nature; il reçoit alors le nom de corindon. On peut l'obtenir en calcinant l'alun ammoniacal ou en précipitant un alun par l'ammoniaque, recueillant sur un filtre, lavant et desséchant le précipité gélatineux d'hydrate d'aluminium qui se produit.

L'hydrate d'aluminium est susceptible de réagir, soit sur les acides pour former des sels aluminiques, soit sur les bases, en donnant des aluminates. Cet hydrate fait donc aussi bien fonction d'acide que fonction de base, et par suite, l'alumine est indifférem-

ment un anhydride acide ou un anhydride basique, ou, comme on dit généralement, c'est un oxyde indifférent.

Parmi les sels aluminiques, un est remarquable, le sulfate; ce sel jouit en effet de la propriété de s'unir aux sulfates alcalins et au sulfate d'ammoniaque, en donnant des sels qui cristallisent en cubes ou en octaèdres avec 24 molécules d'eau. En représentant par M un métal alcalin, on a pour la formule générale de ces sels :

$$\left.\begin{matrix} Al^{2vi} \\ (S\Theta^{2''})^3 \end{matrix}\right\} \Theta^6, \qquad \left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ M^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \quad + \quad 24aq$$

On désigne ces sels sous le nom d'alun, ainsi l'on dit alun de potasse, alun d'ammoniaque.

Le silicate d'alumine est intéressant par ses usages ; pur, il constitue le kaolin, qui sert à la fabrication de la porcelaine; plus ou moins mêlé de silicate de fer, il constitue les argiles qui entrent dans les poteries communes.

Les sels solubles d'aluminium se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils sont précipités par l'ammoniaque et les alcalis fixes. Le précipité se dissout dans la potasse ou la soude caustique. La chaleur favorise la dissolution ;

2° Ces sels ne sont point précipités par l'acide sulfhydrique, mais en présence des sulfures alcalins ils donnent un précipité d'hydrate d'aluminium ;

3° Les carbonates alcalins et le carbonate d'ammoniaque y produisent un précipité insoluble dans un excès de réactif;

4° Si l'on verse dans une dissolution chaude et concentrée de sulfate d'alumine une dissolution également chaude et concentrée de sulfate de potasse, il se sépare par le refroidissement des cristaux octaédriques d'alun.

MANGANÈSE Mn

Poids atomique = 57 ; Poids moléculaire inconnu.

On obtient le manganèse métallique en calcinant ses oxydes avec du charbon, il se produit ainsi un carbure de manganèse. Celui-ci, *fondu* avec un peu de carbonate manganeux, donne le métal pur.

Ce métal est assez cassant pour pouvoir être réduit en poudre par la trituration. Sa densité est de 8,013; il est presque infusible.

A 100° il décompose l'eau avec facilité; à l'air humide, il s'oxyde assez pour qu'on doive le conserver sous l'huile de naphte ou dans des tubes scellés à la lampe.

Les quantités de manganèse qui entrent en combinaison sont égales, tantôt à 1 atome, tantôt à 2. Les composés qui ne renferment qu'un atome portent le nom de composés au minimum, les autres ont reçu le nom de composés au maximum.

Les composés au minimum ne sont jamais saturés; le manganèse y fonctionne toujours comme un corps biatomique. Ce n'est que dans les composés au maximum qu'apparaît la tétratomicité de ce métal; en effet, deux atomes réunis forment alors un groupe hexatomique; ce qui ne peut avoir lieu qu'en admettant pour chaque atome une capacité de saturation maxima égale à 4.

Les composés du manganèse avec les radicaux monoatomiques répondent donc, soit à la formule MnR'^2, soit à la formule $Mn^2R'^6$.

Les radicaux biatomiques se combinent aussi avec le manganèse, les composés répondent à la formule générale MnR'', lorsqu'ils sont au minimum, et à la formule $Mn^2R''^3$, lorsqu'ils sont au maximum; mais de plus, et par suite de la faculté qu'ont les radicaux biatomiques, de s'accumuler en nombre indéfini dans les molécules, ces radicaux peuvent se combiner au manganèse, en des proportions bien supérieures en nombre aux deux dont il vient d'être question; ainsi l'on connaît six oxydes de manganèse,

Le protoxyde MnO, le sesquioxyde Mn^2O^3, l'oxyde rouge Mn^3O^4, et le bioxyde MnO^2.

En outre, il existe un genre de sels, les manganates, MnR'^2O^4, auxquels correspond un anhydride inconnu MnO^3, et un acide, l'acide permanganique $MnHO^4$, auquel correspond un anhydride également inconnu Mn^2O^7.

Le protoxyde est un anhydride basique, il se dissout dans les acides en formant des sels au minimum. On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du bioxyde légèrement chauffé. On place généralement, pour cela, le bioxyde dans une ampoule que l'on chauffe avec une lampe à alcool. Ainsi préparé, il se conserve à l'air.

On peut obtenir un hydrate de manganèse en précipitant un sel au minimum soluble par un alcali, cet hydrate, exposé à l'air, se transforme en sesquioxyde hydraté (hydrate au maximum).

Le sesquioxyde anhydre se prépare en calcinant légèrement l'azotate de manganèse. C'est un anhydride basique faible. Dissous dans les acides, il donne des sels au maximum rouges et fort instables; toutefois le sulfate acquiert de la stabilité en présence des sulfates alcalins auxquels il se combine en donnant des sels qui cristallisent dans le système cubique avec 24 molécules d'eau. Le sel double obtenu avec le sulfate de potasse doit être formulé :

$$\left.\begin{matrix} Mn^{2vi} \\ (S\Theta^{2''})^{3} \end{matrix}\right\} \Theta, \quad \left.\begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ K^{2} \end{matrix}\right\} \Theta^{2} \quad + \quad 24aq$$

Ces sels, isomorphes avec les aluns, ont reçu par cette raison le nom d'aluns manganiques.

L'oxyde rouge peut être écrit $\left.\begin{matrix} Mn^{2vi} \\ Mn \end{matrix}\right\} \Theta^{4}$. Ce composé est alors considéré comme contenant le manganèse au maximum et au minimum en même temps.

Le bioxyde $Mn\Theta^{2}$ existe dans la nature. C'est le minerai de manganèse; bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et donne naissance à du chlorure de manganèse qui se dissout. La solution de ce chlorure soumise à l'action d'un carbonate alcalin donne un précipité de carbonate de manganèse à l'aide duquel on peut préparer tous les sels au minimum de ce métal. Le manganate de potasse $MnK^{2}\Theta^{4}$, s'obtient en chauffant un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse au contact de l'air, ou mieux en calcinant le bioxyde de manganèse avec une substance capable de céder du potassium et de l'oxygène, comme le nitrate de potasse.

Le manganate de potasse est vert; l'eau alcaline le dissout sans altération, mais l'eau pure, ou mieux l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique, transforme ce sel en un mélange de peroxyde de manganèse hydraté et de permanganate de potasse :

$$\underset{\substack{\text{MANGANATE} \\ \text{DE POTASSE.}}}{3MnK^{2}\Theta^{4}} + \underset{\text{EAU.}}{2H^{2}\Theta} = \underset{\substack{\text{BIOXDE} \\ \text{DE MANGANÈSE} \\ \text{HYDRATÉ.}}}{Mn\Theta^{2}} + \underset{\substack{\text{PERMANGANATE} \\ \text{DE POTASSE.}}}{2MnK\Theta^{4}}$$

$$+ \underset{\text{POTASSE.}}{4\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)}$$

Quand on expose à l'air la solution de manganate potassique, l'anhydride carbonique produit lentement la réaction dont nous venons de parler, et comme les couleurs du manganate et du permanganate de potasse sont fort différentes, il se produit une foule de teintes qui ont fait donner jadis à ce corps le nom de caméléon minéral.

L'acide manganique libre n'est pas connu. — On obtient le permanganate de potasse en calcinant un mélange de peroxyde de manganèse, d'hydrate de potasse et de chlorate de potasse. En reprenant par l'eau, filtrant sur de l'amiante et évaporant dans une capsule de porcelaine, on ne tarde pas à voir se déposer des cristaux de permanganate de potasse, répondant à la formule $MnKO^4$.

Le permanganate de potasse, en présence des solutions salines des divers métaux donne des précipités. Le permanganate de baryte, ainsi préparé par double décomposition, abandonne de l'acide permanganique lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique dilué :

$$\underset{\text{PERMANGANATE DE BARYTE.}}{(MnO^4)^2Ba''} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{SO^{4''}H^2} = \underset{\text{SULFATE DE BARYTE.}}{SO^{4''}Ba''} + \underset{\text{ACIDE PERMANGANIQUE.}}{2MnO^4H}$$

Sous l'influence de la potasse, les permanganates se transforment en manganates :

$$\underset{\text{PERMANGANATE DE POTASSE.}}{4MnKO^4} + \underset{\text{POTASSE.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{MANGANATE DE POTASSE.}}{4MnK^2O^4} + \underset{\text{EAU}}{2H^2O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Les permanganates de potassium, de sodium, de baryum, de strontium et d'argent sont isomorphes avec les perchlorates des mêmes métaux.

Les permanganates solubles affectent une belle couleur violette.

Les sels de manganèse se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ces sels sont rosés et deviennent blancs lorsqu'on les dessèche.

2° Chauffés sur une lame de platine avec de la potasse dans la flamme oxydante du chalumeau, ils donnent une masse verte de manganate alcalin.

3° Bouillis avec un mélange de bioxyde de plomb et d'acide azotique, ils donnent une liqueur colorée en violet par de l'acide permanganique. Cette réaction est très-sensible.

4° La potasse et la soude y produisent un précipité blanc qui se fonce rapidement à l'air.

5° Les sulfures alcalins solubles y déterminent la formation d'un précipité de sulfure de manganèse hydraté couleur de chair. Ce précipité se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique étendu.

FER Fe

Poids atomique = 56; Poids moléculaire inconnu.

Les seuls minerais de fer exploités sont les oxydes de ce métal. Ces minerais sont ordinairement mêlés avec des matières étrangères (gangues), qui sont tantôt calcaires, tantôt siliceuses.

On peut réduire l'oxyde de fer soit par la méthode catalane, soit par la méthode des hauts fourneaux.

Dans les deux méthodes on enlève l'oxygène au métal en mettant le minerai en contact avec de l'oxyde de carbone à une haute température. L'oxyde de carbone est produit par la combustion directe du charbon que l'on mêle à l'oxyde de fer. Voici en quoi consiste la différence des deux méthodes :

Dans la méthode des hauts fourneaux, on ajoute aux minerais la quantité de calcaire voulue pour transformer la silice en silicate de chaux, afin de ne pas perdre de fer à l'état de silicate irréductible par l'oxyde de carbone. La fusion du silicate de chaux exige une température bien supérieure à celle où l'oxyde de fer est réduit, et à cette haute température le fer s'unit au charbon et donne de la fonte. Il faut ensuite maintenir la fonte fondue dans un fort couran d'air pour brûler le charbon qu'elle contient et la faire passer à l'état de fer doux.

Dans la méthode catalane, on élève moins la température. Au lieu de silicate de chaux il se forme du silicate de fer, beaucoup plus fusible, et la chaleur n'atteignant jamais le degré où le charbon se combine au fer, on n'obtient pas de fonte, mais bien du fer doux, dès la première opération. Ce procédé ayant l'inconvénient grave de faire perdre une partie du fer à l'état de silicate ne peut être employé que pour les minerais fort riches.

Nous avons dit que la fonte est une combinaison de carbone et de fer. Il existe aussi une autre combinaison beaucoup moins carburée de fer, qui a reçu le nom d'acier. Ce dernier corps a la propriété de devenir très-dur par la trempe. On le prépare soit en chauffant le fer avec du charbon (acier de cémentation), soit en brûlant incomplétement le carbone de la fonte. L'acier de meilleure qualité est l'acier de cémentation fondu. On fait aussi de l'acier en pétrissant au rouge, sous le marteau, s'il est permis d'user de ce mot, l'acier de cémentation. Mais l'acier ainsi obtenu n'est jamais aussi homogène que l'acier fondu. Ce dernier est justement préféré.

Dans ces dernières années, on a prétendu que l'acier contient, outre le fer et le carbone, une certaine quantité d'azote, mais cette opinion a été vigoureusement combattue.

La présence de certains corps étrangers tels que le titane a la propriété de donner à l'acier une dureté beaucoup plus considérable. Aussi exploite-t-on depuis plusieurs années, en Angleterre, les fers titanés de l'Australie pour la fabrication de l'acier.

Le fer obtenu par les procédés industriels renferme toujours des substances étrangères. Pour l'obtenir pur, on prépare du sesquioxyde de fer à l'état de pureté absolue et l'on réduit cet oxyde par l'hydrogène. A la fin, il faut agréger le métal en chauffant un peu plus fortement, sinon il est pyrophorique.

Le fer possède une texture cristalline qui est tantôt à grains brillants, tantôt fibreuse. Le fer à texture fibreuse est plus estimé, parce qu'il possède plus de ténacité que l'autre.

Le fer est le plus tenace de tous les métaux. Il ne fond qu'à une température fort élevée. Au rouge blanc, il se ramollit assez pour qu'on puisse le souder à lui-même, propriété d'une haute importance dans l'industrie.

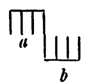
Le fer ne s'altère ni dans l'oxygène ni dans l'air sec. A l'air humide, il s'oxyde et se recouvre de rouille; la présence de l'anhydride carbonique facilite cette altération. Cette oxydation se fait aux dépens de l'eau, et l'hydrogène naissant s'unit à l'azote en formant de l'ammoniaque dont la rouille est toujours imprégnée.

Le fer décompose l'eau au rouge en mettant de l'hydrogène en liberté. A cette température, il s'unit aussi directement à l'oxygène atmosphérique; il se forme alors un oxyde que l'on nomme oxyde des battitures, parce qu'il constitue les débris qui se détachent du

métal lorsqu'on le martèle à chaud. A froid, ce métal se dissout dans les acides et de l'hydrogène se dégage.

Le fer forme avec les radicaux monoatomiques deux séries de composés; dans les premiers intervient un seul atome de ce métal, qui dans ce cas ne se sature jamais, et, bien que tétratomique, se comporte comme s'il était biatomique. A ces composés en correspondent d'autres du même ordre, que le fer engendre en s'unissant aux radicaux biatomiques. Tous les composés de cet ordre portent le nom de combinaisons au minimum.

Le fer forme en outre des combinaisons qui contiennent non plus un seul atome de ce métal, mais bien le groupe Fe^2. Ce groupe est naturellement hexatomique, puisque les deux atomes de fer échangent réciproquement entre eux une unité d'affinité. C'est ce que montre la figure suivante



où *a* et *b*, représentant 2 atomes de fer tétratomique, donnent naissance au groupe Fe^2, dans lequel on ne trouve plus que 6 centres attractifs libres au lieu de 8.

Le groupe Fe^2 est donc susceptible de s'unir soit à 6 radicaux monoatomiques, soit à 3 radicaux biatomiques. Les combinaisons de cet ordre sont généralement désignées sous le nom de combinaisons au maximum.

Les principaux composés de fer au maximum et au minimum sont les suivants :

COMPOSÉS AU MINIMUM.		COMPOSÉS AU MAXIMUM.	
Protochlorure de fer.	$FeCl^2$.	Perchlorure de fer. .	Fe^2Cl^6.
Protobromure de fer.	$FeBr^2$.	Perbromure.	Fe^2Br^6.
Proto-iodure. . . .	FeI^2.	Periodure.	Fe^2I^6.
Protofluorure. . . .	$FeFl^2$.	Perfluorure	Fe^2Fl^6.
Hydrure.	FeH^2.	Sesquioxyde.. . . .	Fe^2O^3.
Protoxyde	FeO.	Sesquisulfure. . . .	Fe^2S^3.
Protosulfure.	FeS.	Hydrate de fer au maximum. . . .	$\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$.
Sels au minimum. .	$\left.\begin{matrix}Fe.\\(R')^2\end{matrix}\right\}O^2$.	Sels divers au maximum.	$\left.\begin{matrix}Fe^2\\(R')^6\end{matrix}\right\}O^6$.

R′ est un radical acide monoatomique.

En vertu de la faculté qu'ont les radicaux biatomiques de s'accumuler dans les molécules, le soufre et l'oxygène forment avec le fer outre les composés précédents :

L'oxyde de fer magnétique	Fe^3O^4
L'anhydride ferrique	FeO^3
Le bisulfure de fer.	FeS^2
La pyrite magnétique.	Fe^7S^8

L'oxyde magnétique doit être considéré comme un sel de fer au minimum engendré par le deuxième anhydride de l'hydrate au maximum faisant fonction d'acide :

$$\underset{\text{HYDRATE AU MAXIMUM.}}{\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6} - \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} = \underset{\text{DEUXIÈME ANHYDRIDE DE L'HYDRATE AU MAXIMUM.}}{\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4} - \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{2H} + \underset{\text{FER.}}{Fe} = \underset{\text{OXYDE MAGNÉTIQUE DE FER.}}{\left.\begin{matrix}Fe^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^4}$$

Il existe, en effet, des aluminates de fer isomorphes avec lui qui ne laissent aucun doute sur sa vraie formule. Cet oxyde a reçu par cette raison le nom d'oxyde salin.

Le bisulfure est probablement la combinaison unique dans laquelle un seul atome de fer agisse comme tétratomique.

Il existe dans la nature un corps que l'on nomme fer titané et qui renferme du fer du titane et de l'oxygène. Ce corps est isomorphe avec le sesquioxyde de fer naturel. Pour expliquer cet isomorphisme, on est obligé de considérer le fer titané comme un mélange de sesquioxyde de fer Fe^2O^3 et d'un oxyde $TiFeO^3$, qui ne serait autre que l'oxyde précédent, où un atome de fer serait remplacé par du titane. Si cette interprétation est exacte, la substitution d'un atome de titane tétratomique à un atome de fer, et l'isomorphisme de ce produit de substitution avec l'oxyde de fer ordinaire sont une preuve de plus en faveur de la tétratomicité du fer.

Lorsqu'on traite les sels de fer au minimum par des agents d'oxydation en présence d'un léger excès d'acide, on obtient des sels au maximum :

$$\underset{\text{SULFATE DE FER AU MINIMUM.}}{2Fe''SO^4} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{SULFATE DE FER AU MAXIMUM.}}{Fe^2(SO^{4''})^3}$$

Inversement, les sels de fer au maximum sont ramenés au minimum par tous les agents réducteurs; dans ce cas, une certaine quantité d'acide devient libre :

$$2Fe^2(SO^{4''})^3 + 2H^2S = \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} + 4FeSO^4 + 2H^2SO^4$$

SULFATE DE FER AU MAXIMUM. — ACIDE SULFHYDRIQUE. — SOUFRE. — SULFATE DE FER AU MINIMUM. — ACIDE SULFURIQUE.

Les sels au minimum sont généralement verts et les sels au maximum jaunâtres, il se distinguent par les caractères suivants :

1° Le cyanoferrure de potassium précipite en bleu les sels de fer au maximum et en blanc les sels au minimum.

2° Le cyanoferride de potassium précipite en bleu les sels de fer au minimum et ne précipite pas les sels au maximum.

3° Les alcalis donnent avec les sels au minimum un précipité vert qui jaunit à l'air et avec les sels au maximum un précipité jaune, dont la teinte ne change pas.

4° L'acide sulfhydrique n'agit pas sur les sels au minimum, il réduit les sels au maximum et du soufre se dépose.

5° Les sulfures alcalins donnent avec les deux classes de sels un précipité noir très-soluble dans les acides étendus.

CHROME Cr

Poids atomique = 53,5 ; Poids moléculaire inconnu.

Le chrome peut être extrait de son sesquioxyde au moyen du charbon, à la température d'un violent feu de forge. Le produit renferme toujours du charbon, dont on le débarrasse en lui faisant subir une seconde fusion en présence du sesquioxyde de chrome et du borax.

On peut encore obtenir le chrome en chauffant le perchlorure de ce métal avec du sodium et en enlevant ensuite au moyen de l'eau le chlorure de sodium formé.

Enfin, selon M. Wœlher, on obtient le chrome cristallisé en réduisant son perchlorure par le zinc. Préparé par le premier procédé, le chrome a l'aspect métallique.

Il est dur et cassant, sa densité est égale à 6,0 ; il devient ma-

gnétique à 15 ou 20°, mais ne l'est pas à la température ordinaire.

A la chaleur rouge le chrome absorbe l'oxygène et passe à l'état de sesquioxyde. Les acides et même l'eau régale l'attaquent à peine. Au contraire en présence des alcalis et d'un corps oxydant comme le chlorate ou l'azotate de potasse, il passe à l'état de chromate alcalin.

Le chrome, en se combinant au chlore forme deux chlorures qui correspondent aux deux chlorures de fer. Ce sont :

Le protochlorure. . . . . $GrCl^2$
Et le perchlorure. . . . . Gr^2Cl^6

On a annoncé, en outre, l'existence d'un chlorure de chrome qui correspondrait à la formule $GrCl^4$, ainsi que d'un chlorure, d'un bromure, d'un iodure et d'un fluorure dont les formules seraient GrR^6, R représentant le chlore ou l'un de ses congénères. Toutefois ces composés sont d'une instabilité telle qu'ils n'ont pu jusqu'ici être isolés à l'état de liberté, à l'exception du fluorure. Malheureusement ce dernier corps corrode le verre, ce qui rend très-difficile et son analyse et l'étude de ses propriétés.

La vraie formule de ces divers composés du chrome n'est donc pas encore fixée. Il paraît néanmoins certain qu'ils renferment au moins 4 et peut-être 6 atomes du métalloïde monoatomique pour 1 de métal.

Ceci vient à l'appui de nos idées sur l'atomicité du chrome, que nous considérons comme étant supérieure à 2. Il est vrai que nous restons dans le doute sur cette atomicité et que nous hésitons entre les nombres 4 et 6. Si l'on démontrait que le chrome est hexatomique, le fer, le manganèse, l'aluminium, le nickel et le cobalt deviendraient aussi hexatomiques, bien qu'on ne les voie jamais fonctionner avec une atomicité supérieure à 4. Néanmoins, comme la tétratomicité de ces divers métaux repose non pas seulement sur l'existence des quelques composés de chrome peu connus dont il vient d'être question, mais sur d'autres considérations importantes qui ont été développées plus haut, j'ai cru devoir les envisager comme tétratomiques, me réservant d'admettre plus tard leur hexatomicité, si jamais la formule $GrFl^6$ du fluorure de chrome se vérifie. On doit remarquer que si le fer, l'aluminium... etc., étaient hexatomiques, les groupes formés par la réunion de 2 atomes de ces métaux pour-

raient néanmoins n'être qu'hexatomiques. Il suffirait pour cela que les deux atomes qui les constituent échangeassent entre eux 6 unités d'affinités au lieu de 2, comme l'indique la figure suivante :



Toutefois, cette hypothèse ne rendant pas compte de la substitution du titane au fer dans le fer titané, je préférerais admettre que ces atomes n'échangent que deux affinités, et que si le groupe n'est en apparence qu'hexatomique, c'est uniquement parce que chaque atome a deux centres d'attraction, qui, dans les cas ordinaires, n'agissent pas comme le montre la figure suivante, où les centres d'attraction inactifs sont désignés par la lettre α.



Ces hypothèses ne devront être prises en considération que le jour où la formule $CrFl^6$ du perfluorure de chrome sera sûrement établie; jusque-là nous devons nous en tenir à la tétratomicité du chrome et de ses congénères, le fer, le manganèse, l'aluminium, le cobalt et le nickel. C'est tout ce que l'interprétation des faits nous permet jusqu'ici.

Le chrome forme avec l'oxygène une série de composés aussi complète que la série d'oxydation du manganèse et plus complète que celle du fer. Afin de montrer ces relations, nous écrirons ces trois séries en regard les unes des autres :

	SÉRIE DU CHROME.	SÉRIE DU MANGANÈSE.	SÉRIE DU FER.
Protoxyde.	$Cr\,O$	$Mn\,O$	$Fe\,O$
Oxyde salin.	Cr^3O^4	Mn^3O^4	Fe^3O^4
Sesquioxyde.	Cr^2O^3	Mn^2O^3	Fe^2O^3
Bioxyde.	$Cr\,O^2$	$Mn\,O^2$.	manque
Anhydride chromique	$Cr\,O^3$	Anhydride manganique $Mn\,O^3$.	Anhydride ferrique $Fe\,O^3$
Anhydride perchromique.	Cr^2O^7	Anhydride permanganique Mn^2O^7.	manque

Il est bon d'ajouter que les anhydrides chromique, manganique, etc., ne figurent là que parce qu'on connaît les acides ou les sels qui en dérivent. Quant à ces corps eux-mêmes on ne les connaît pas à l'état isolé.

Le protoxyde de chrome est un anhydride basique auquel correspondent des sels fort instables, appelés sels au minimum.

Le sesquioxyde Cr^2O^3 est un anhydride basique auquel correspond un hydrate $\left.\begin{matrix}Cr^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$, et des sels bien définis qui résultent du remplacement de l'hydrogène de cet hydrate par des radicaux acides. Ces sels se nomment sels au maximum. Plusieurs d'entre eux, le sulfate particulièrement, existent sous plusieurs modifications allotropiques, et peuvent être verts, violets ou rouges; il en est de même de l'hydrate.

Le sulfate violet forme avec les sulfates alcalins des sels qui renferment 24 molécules d'eau de cristallisation, et qui sont isomorphes avec les aluns; on les nomme aluns de chrome.

L'hydrate de chrome peut aussi se dissoudre dans les alcalis, en faisant fonction d'acide; de plus, on peut admettre que ce corps, en perdant une ou deux molécules d'eau, donne les anhydrides $\left.\begin{matrix}Cr^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^5$ et $\left.\begin{matrix}Cr^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, jouant indistinctement les rôles d'acide ou de base. En substituant aux 2 atomes d'hydrogène du dernier de ces anhydrides 1 atome de chrome Cr, on obtient la formule $\left.\begin{matrix}Cr^2\\Cr\end{matrix}\right\}O^4 = Cr^3O^4$, ce qui a fait donner à l'oxyde qui répond à cette formule le nom d'oxyde salin. A l'anhydride chromique inconnu CrO^3, correspond un acide, l'acide chromique $\left.\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$.— Cet acide mérite de fixer un instant notre attention.

1° Il a, comme les autres acides polyatomiques et en particulier comme l'acide sulfurique, auquel il correspond par sa composition, la propriété de se condenser. On connaît des dichromates improprement désignés sous le nom de bichromates anhydres. Ces dichromates répondent à la formule $\left.\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\CrO^{2\prime\prime}\\M'^2\end{matrix}\right\}O^3$, où M′ représente un métal monoatomique. Ces sels dérivent de l'acide inconnu

$\left.\begin{matrix} CrO^{2\prime\prime} \\ CrO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$, et, enfin, à cet acide correspond un acide appartenant au même type et différant seulement du précédent par la substitution du radical $SO^{2\prime\prime}$ à l'un des radicaux $CrO^{2\prime\prime}$. Cet acide, que l'on peut désigner sous le nom d'acide sulfochromique, a pour formule $\left.\begin{matrix} CrO^{2\prime\prime} \\ SO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$; il existe des sels qui en dérivent.

2° L'acide chromique $\left.\begin{matrix} CrO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ peut encore être écrit $CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right.$. Un des deux groupes HO qu'il renferme peut être remplacé par du chlore, l'autre groupe restant intact; il en résulte le composé $CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} HO \\ Cl \end{matrix}\right.$ qui porte le nom de chlorhydrine chromique. Ce composé n'existe qu'accolé à deux molécules d'acide chlorhydrique, comme l'exprime la formule $CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} HO \\ Cl \end{matrix}\right. 2 \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$. Cet acide chlorhydrique paraît y exister au même état que l'eau de cristallisation dans les sels, et, par suite, on peut n'en pas tenir compte pour exprimer la composition atomique du corps.

La chlorhydrine chromique, contenant encore un atome d'hydrogène typique, peut l'échanger contre un métal. On connaît celui de ces corps qui renferme du potassium, sa formule est $CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} KO \\ Cl \end{matrix}\right.$. Il a reçu le nom impropre de chromate de chlorure de potassium.

On peut encore remplacer les deux groupes HO de l'acide chromique par deux atomes de chlore. On obtient ainsi le corps connu sous le nom d'acide chlorochromique, et que l'on devrait nommer chlorure de chromyle ou bichlorhydrine chromique $CrO^{2\prime\prime}Cl^2$. Ce corps, au contact de l'eau, donne des acides chlorhydrique et chromique.

L'anhydride perchromique n'est pas connu avec certitude. Lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée sur l'acide chromique, il se produit un corps auquel on attribue la formule de l'acide ou de l'anhydride perchromique; il est bleu, soluble dans l'éther et très-instable.

Le chrome se combine au soufre. On a décrit un sesquisulfure Cr^2S^3.

Les caractères des sels de chrome sont les suivants : Les alcalis

fixes donnent, avec les sels solubles au minimum, un précipité brun foncé qui vire au brun clair. Avec les sels au maximum ils donnent un précipité violet, soluble dans un excès de réactif, mais qui se dépose de nouveau lorsqu'on fait bouillir la dissolution.

L'acide sulfhydrique ne précipite ni les sels au maximum, ni les sels au minimum.

Les sulfures alcalins donnent, avec les sels au minimum, un précipité noir, et, avec les sels, au maximum, un précipité vert grisâtre d'hydrate au maximum.

Tous les composés chromés, calcinés avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse, donnent du chromate de potasse soluble.

COBALT Co

Poids atomique = 59; Poids moléculaire inconnu.

On peut obtenir le cobalt en réduisant son oxyde par le charbon à une haute température; mais on l'obtient plus pur en calcinant l'oxalate de ce métal :

$$\underset{\text{OXALATE DE COBALT.}}{C^2CoO^4} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{2CO^2} + \underset{\text{COBALT.}}{Co}$$

Le cobalt peut encore être préparé par la réduction de son oxyde au moyen de l'hydrogène. Quand la réduction a lieu à une température relativement basse, le métal obtenu est pyrophorique.

Enfin, il y a un troisième procédé qui permet d'obtenir le cobalt; il consiste dans la réduction du chlorure par l'hydrogène à une température élevée.

Le cobalt est d'un blanc d'argent; il présente une cassure à grains fins; sa densité est de 8.50; il est très-magnétique; sa malléabilité est très-faible.

Le cobalt est à peu près aussi peu fusible que le fer; il se conserve indéfiniment à l'air et sous l'eau à la température ordinaire; à une température élevée, il s'oxyde au contraire facilement.

Ce métal s'unit directement au chlore, au brome et à l'iode. Il se dissout lentement dans les acides sulfurique et chlohydrique en dégageant de l'hydrogène; l'acide azotique l'attaque énergiquement.

Le cobalt se combine avec deux atomes de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, et forme les composés suivants :

Chlorure de cobalt.	$CoCl^2$
Bromure.	$CoBr^2$
Iodure.	CoI^2
Fluorure.	$CoFl^2$

En outre, lorsqu'on dissout du sesquioxyde de cobalt dans l'acide chlorhydrique, il se forme une liqueur rouge qui dégage du chlore par la plus légère élévation de température. On admet généralement que cette liqueur renferme un chlorure de cobalt Co^2Cl^6.

Le cobalt forme avec l'oxygène :

Un protoxyde	$Co\,O$
Un sesquioxyde	Co^2O^3
Un oxyde salin.	Co^3O^4

Au protoxyde correspond l'hydrate $\left.\begin{matrix}Co''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Cet hydrate peut échanger ses deux atomes d'hydrogène typique contre des radicaux acides, et donner naissance aux sels de cobalt au minimum.

Au sesquioxyde devrait correspondre l'hydrate $\left.\begin{matrix}Co^{2\,vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$. Cet hydrate est inconnu; il en existe seulement le second anhydride $\left.\begin{matrix}Co^{2\,vi}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$. Le sesquioxyde de cobalt se dissout dans les acides, et particulièrement dans l'acide acétique, en formant des sels au maximum. Ces sels sont fort instables; par l'action de la chaleur, ils perdent de l'oxygène et se transforment en sels au minimum.

On connaît trois sulfures de cobalt correspondant à trois des sulfures de fer. Ce sont :

Le protosulfure de cobalt	$Co\,S$
Le sesquisulfure	Co^2S^3
Le bisulfure.	CoS^2

Enfin, le cobalt est susceptible de se combiner au phosphore et à l'arsenic.

De tout ce qui précède, on peut conclure que la tétratomicité des sels de cobalt est un peu douteuse, ce métal se comportant presque toujours comme biatomique et ceux de ses composés où il fonc-

tionne avec une atomicité supérieure étant tellement instables qu'on ne peut pas en fixer la formule avec certitude, excepté pour le sesquioxyde, qui ne prouve rien par suite de la biatomicité de l'oxygène.

Néanmoins, comme les composés au maximum des métaux de cette série perdent de leur stabilité à mesure qu'on s'éloigne de l'aluminium pour se rapprocher du cobalt et du nickel, comme après tout, bien que leur composition ne puisse être établie avec certitude, les analogies du cobalt avec le fer et le manganèse ne laissent aucun doute sur la formule des sels de cobalt au maximum, le cobalt ne peut guère être séparé des autres métaux de ce groupe et son atomicité doit être considérée comme égale à quatre.

Les rapprochements entre le cobalt et le fer, et la tétratomicité du premier de ces métaux deviennent évidents lorsqu'on considère les composés cyanogénés de ces corps, composés dont nous parlerons en chimie organique.

Les sels de cobalt se reconnaissent aux propriétés suivantes :

1° Ils sont tous d'une couleur rouge ou rouge groseille ; l'un d'entre eux, le chlorure, devient bleu lorsqu'on le chauffe, pour reprendre sa couleur première, lorsqu'on le laisse refroidir au contact de l'air. Cette propriété a permis d'employer ce sel comme encre sympathique, sa couleur bleue l'emportant assez en intensité sur sa couleur rouge pour que celle-ci donne des caractères invisibles qui apparaissent en bleu dès qu'on les chauffe ;

2° Les alcalis fixes donnent dans la solution de ces sels un précipité bleu lavande d'hydrate de cobalt au minimum ;

3° L'ammoniaque produit une réaction analogue, mais la précipitation est incomplète et n'a plus lieu du tout en présence d'un excès d'acide ou d'un sel ammoniacal. La dissolution ammoniacale que l'on obtient alors n'est pas précipitée par la potasse ; mais si on l'expose à l'air après l'avoir traitée par cet alcali, il ne tarde pas à s'y déposer du sesquioxyde de cobalt hydraté. On peut aussi en précipiter le cobalt par le sulfure d'ammonium ;

4° L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de cobalt ;

5° Les sulfures alcalins y font naître un précipité noir de sulfure de cobalt, insoluble dans l'acide acétique et l'acide chlorhydrique étendu.

6° Les carbonates alcalins produisent dans la dissolution aqueuse des sels de cobalt un précipité rosé de carbonate de cobalt.

7° Chauffés au chalumeau, avec les divers fondants, dans l'une ou l'autre flamme, les composés de cobalt donnent une belle perle bleue.

NICKEL Ni

Poids atomique = 59 ; Poids moléculaire inconnu.

Le nickel s'obtient à l'état métallique par des procédés absolument identiques avec ceux que nous avons cités en nous occupant du cobalt.

Ce métal est d'un blanc d'argent; il est malléable et ductile; très-magnétique à la température ordinaire, il perd cette propriété à 350°; sa densité est de 8,666 lorsqu'il a été forgé. Il est aussi peu fusible que le manganèse.

Le charbon peut former avec le nickel un composé plus fusible que le métal pur. Ce composé est analogue à la fonte de fer. Le nickel est inaltérable à l'air; à une température élevée, il brûle dans l'oxygène. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent en dégageant de l'hydrogène. L'acide azotique le dissout également.

Depuis quelques années, le nickel a été utilisé dans l'industrie. Il entre dans la composition de la menue monnaie belge; il fait partie du pagfond, alliage qui renferme 50 parties de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc; on en a fait des mouvements de montre; etc.

On connait une seule combinaison du nickel avec chacun des métalloïdes halogènes. Cette combinaison correspond à la formule NiR'^2.

L'oxygène s'unit au nickel en deux proportions et forme le protoxyde NiO et le sesquioxyde Ni^2O^3. Au protoxyde correspond un hydrate $\left.\begin{matrix} Ni'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$. L'hydrogène de cet hydrate est remplaçable par des radicaux acides, et il se forme des sels de nickel que l'on pourrait appeler sels au minimum. Le sesquioxyde perd de l'oxygène en présence des oxydes, en se transformant en sels au minimum, et il dégage du chlore au contact de l'acide chlorhydrique, en donnant du protochlorure. On ne connait aucun sel de nickel qui lui corresponde.

Le sulfate simple et les sulfates doubles qu'engendre le nickel

sont isomorphes, non-seulement avec les sulfates de cobalt, mais aussi avec les sulfates de fer et de manganèse au minimum, et avec ceux des métaux de la série magnésienne.

La tétratomicité du nickel est plus difficile encore à établir que celle du cobalt. Nous n'avons plus ici qu'un seul composé sur lequel nous puissions baser cette tétratomicité, le sesquioxyde, corps instable, incapable de former des sels, pouvant être considéré comme résultant de l'agrégation de plusieurs molécules d'oxygène, et par suite ne prouvant absolument rien.

D'un autre côté, le nickel a les plus grands rapports avec le zinc, le magnésium, etc. Il paraîtrait donc plus rationnel, au premier abord, de le classer parmi les métaux biatomiques que parmi les métaux tétratomiques.

Néanmoins, comme les raisons que nous avons développées au sujet du cobalt nous ont porté à placer ce dernier corps à côté du fer, l'analogie extrême du nickel et du cobalt nous oblige à placer encore le nickel dans la classe des métaux tétratomiques, en reconnaissant que si son atomicité absolue ou vraie est égale à 4, son atomicité apparente ou manifeste n'est jamais égale qu'à 2.

Les caractères distinctifs des sels de nickel sont les suivants :

1° Ces sels sont colorés en vert émeraude;

2° Les alcalis fixes y produisent un précipité vert pomme d'hydrate de nickel;

3° L'ammoniaque précipite partiellement les sels de nickel bien neutres. Si ces sels sont acides ou contiennent un sel ammoniacal, cette base ne les précipite plus du tout. Quand la précipitation a lieu, le précipité se dissout dans un excès de réactif et la liqueur se colore en bleu ;

4° L'acide sulfhydrique ne les précipite pas ; les sulfures alcalins y produisent un précipité noir insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendu.

5° Le cyanure de potassium y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. Le précipité se reproduit si l'on sature la liqueur par l'acide sulfurique. Cette propriété permet de distinguer le nickel du cobalt. En effet, avec les sels de ce dernier métal, le cyanure de potassium forme aussi un précipité soluble dans un excès de réactif; mais l'acide sulfurique ne fait pas reparaître le précipité une fois dissous.

PLOMB Pb

Poids atomique = 207 ; Poids moléculaire inconnu.

Le plomb se retire généralement de son sulfure, connu sous le nom de galène. Les procédés d'extraction sont divers : 1° on grille imparfaitement le minerai ; une partie du sulfure se transforme en sulfate de plomb :

$$\underset{\text{SULFURE DE PLOMB.}}{PbS} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} = \underset{\text{SULFATE DE PLOMB.}}{SPbO^4}$$

Une seconde partie donne naissance à de l'oxyde de plomb et à de l'anhydride sulfureux :

$$\underset{\text{SULFURE DE PLOMB.}}{2PbS} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} = \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{2SO^2} + \underset{\text{OXYDE DE PLOMB.}}{2PbO}$$

Une troisième portion reste à l'état de sulfure de plomb inattaqué.

Quand on juge que l'oxydation est assez avancée pour que la masse renferme les proportions voulues d'oxyde, de sulfate et de sulfure, on arrête l'accès de l'air et l'on chauffe fortement. Le sulfure et l'oxyde de plomb réagissent sur le sulfure, de l'anhydride sulfureux se dégage, et il reste du plomb métallique,

$$\underset{\text{SULFURE DE PLOMB.}}{PbS} + \underset{\text{SULFATE DE PLOMB.}}{SPbO^4} = \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{2SO^2} + \underset{\text{PLOMB.}}{2Pb}$$

$$\underset{\text{SULFURE DE PLOMB.}}{PbS} + \underset{\text{OXYDE DE PLOMB.}}{2PbO} = \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{SO^2} + \underset{\text{PLOMB.}}{3Pb}$$

Cette méthode porte le nom de méthode par réaction.

On peut encore opérer l'extraction du plomb en transformant complétement le sulfure en oxyde par le grillage et réduisant ensuite l'oxyde par le charbon, ou en chauffant directement la galène avec du fer qui s'empare du soufre et met le plomb en liberté.

Le plomb est d'une couleur gris bleuâtre. Il présente l'aspect métallique, lorsqu'il est fraîchement coupé, mais il se ternit facilement à l'air. Il est mou et laisse des traces sur le papier.

La densité du plomb pur est de 11,445, et au lieu d'augmenter par l'écrouissage, comme cela a lieu pour les autres métaux, elle diminue. Le plomb cristallise en octaèdres réguliers ou en pyramides à 4 faces. On peut obtenir ces cristaux artificiellement.

Le plomb fond à 334°; au chalumeau à gaz, il peut être volatilisé. Ce métal occupe le sixième rang pour la malléabilité et le huitième pour la ductilité. Sa ténacité est très-faible.

Le plomb fondu jouit de la propriété de dissoudre une petite quantité d'oxyde qui le rend cassant, on peut lui rendre ses propriétés premières en l'agitant avec du charbon lorsqu'il est fondu.

Le plomb peut se conserver indéfiniment à l'air, il paraît se former à sa surface une petite couche d'oxyde, mais celle-ci préserve le métal restant contre une oxydation ultérieure ; à chaud le plomb s'oxyde au contraire avec une grande facilité.

Lorsqu'on abandonne du plomb dans de l'eau pure exposée à l'air, le métal absorbe l'oxygène et l'anhydride carbonique et donne un carbonate de plomb hydraté. Les sels solubles et particulièrement le sulfate de chaux empêchent cette réaction de se produire. Ceci explique comment les tuyaux des fontaines qui livrent passage à l'eau commune ne s'oxydent pas.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus n'agissent pas sensiblement sur le plomb. L'acide sulfurique concentré attaque ce métal en dégageant de l'anhydride sulfureux et en donnant naissance à du sulfate de plomb. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

Le plomb se combine facilement au mercure et forme un amalgame qui est liquide ou solide, selon que le mercure ou le plomb y dominent.

Le plomb est tétratomique. Il peut se combiner à 4 molécules de deux radicaux organiques monoatomiques, le méthyle et l'éthyle; on connait :

Le plomb-éthyle. . . . . . . $Pb(C^2H^5)'^4$
Le plomb-méthyle, ... $Pb(CH^3)'^4$

La formule de ces composés n'est pas douteuse; on peut, en effet,

y remplacer le quart de l'éthyle et du méthyle par du chlore ou de l'iode, ce qui serait impossible s'ils renfermaient moins de 4 molécules de ces radicaux.

Avec les corps simples monoatomiques, le plomb fonctionne toujours avec une atomicité égale à deux. Ce qui veut dire qu'il ne se sature jamais. Il existe :

Un chlorure de plomb.	$PbCl^2$
Un bromure.	$PbBr^2$
Un iodure.	PbI^2
Un fluorure.	$PbFl^2$

Tous ces corps sont à peu près insolubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau chaude; ils sont blancs, à l'exception de l'iodure, qui est jaune, et ils sont susceptibles de cristalliser. On les obtient en précipitant les sels solubles de plomb, par un chlorure, un bromure, un iodure ou un fluorure soluble.

Le plomb forme avec l'oxygène quatre oxydes distincts :

Le suboxyde.	Pb^2O
Le protoxyde.	PbO
Le minium.	Pb^3O^4
Le bioxyde (anhydride plombique). . .	PbO^2

Dans les deux derniers de ces oxydes le plomb fonctionne avec son atomicité maxima.

L'hydrate de plomb $\left.\begin{matrix}Pb\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$, résultant du remplacement de deux atomes d'hydrogène par un atome de plomb dans le type eau deux fois condensé, n'existe pas ; en revanche, il existe un grand nombre de sels, qui représentent cet hydrate dont l'hydrogène aurait fait place à des radicaux acides. Le protoxyde de plomb qui est l'anhydride de cet hydrate, est donc un anhydride basique. Mais il peut aussi se dissoudre dans les bases puissantes et jouer alors le rôle d'un anhydride acide très-faible.

Il existe un hydrate di-plombique $\left.\begin{matrix}Pb\\Pb\\H^2\end{matrix}\right\} O^3$, auquel correspondent des sels et que l'on doit, par conséquent, considérer comme une base particulière.

Le bioxyde de plomb PbO^2 est un anhydride acide ; il se com-

bine aux bases et donne des sels cristallisés. M. Fremy a obtenu un plombate de potasse cristallisé auquel il attribue la formule $Pb\Theta^2, K^2\Theta, 3aq.$, mais qu'il serait peut-être plus rationnel d'écrire $\left.\begin{matrix}Pb^{iv}\\K^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2aq.$, en le rapportant à l'acide plombique normal $\left.\begin{matrix}Pb\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$, encore inconnu.

Le minium peut être considéré comme un sel de plomb dérivé de cet acide normal par la substitution de Pb^2 à H^4.

Le protoxyde s'obtient, soit en calcinant l'azotate de plomb, soit en grillant le métal, soit en chauffant l'hydrate. On prépare celui-ci en précipitant un sel de plomb soluble par la potasse ou la soude. Le protoxyde qui a subi la fusion est jaune et prend le nom de litharge. Celui qui n'a point été fondu présente une couleur orangée et se nomme massicot.

Le minium peut être obtenu par l'action simultanée de l'air et de la chaleur sur le protoxyde; il est d'un beau rouge et fort employé pour la peinture. Sous l'influence de l'acide azotique, cet oxyde donne de l'azotate et du bioxyde de plomb :

$$\underset{\text{MINIUM.}}{\left.\begin{matrix}Pb''\\Pb^2\end{matrix}\right\}\Theta^4} + 4\underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = 2\underset{\text{AZOTATE DE PLOMB.}}{\left(\left.\begin{matrix}Pb\\(Az\Theta^2)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)}$$

$$+ \underset{\text{BIOXYDE DE PLOMB.}}{Pb\Theta^2} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2\Theta}$$

On ne connaît qu'une seule combinaison de plomb et de soufre, c'est le protosulfure PbS.

Les sels de plomb solubles se reconnaissent aux caractères suivants :

1° L'acide chlorhydrique y produit un précipité blanc. Ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque, qui n'en altère pas la nuance. Il se dissout dans l'eau bouillante et se dépose en paillettes cristallines par le refroidissement de la liqueur ;

2° L'acide sulfhydrique y détermine la formation d'un précipité noir de sulfure de plomb, insoluble dans le sulfure d'ammonium et attaquable par l'acide azotique bouillant, qui le transforme partie en azotate soluble, partie en sulfate insoluble ;

3° L'acide sulfurique précipite ces sels en blanc. Le précipité se dissout dans le tartrate d'ammoniaque ;

4° Les chromates solubles donnent avec les sels de plomb un précipité jaune soluble dans la potasse ;

5° Les alcalis fixes y font naître un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Les composés de plomb exercent une action délétère sur l'économie animale. Les personnes qui sont soumises à cette action éprouvent des phénomènes morbides dont l'intensité est variable.

Le premier degré d'intoxication est une entéralgie très-violente (colique des peintres). Le deuxième degré consiste dans l'irradiation de la douleur précédente dans les membres et surtout dans les articulations (arthralgie saturnine) ; au troisième degré il se produit une paralysie des membres, cette paralysie se manifeste d'abord dans les muscles extenseurs de la main.

Enfin, dans certains cas, il survient une véritable folie (encéphalopathie saturnine). Ces derniers cas sont ordinairement mortels.

Dans les cas moins graves, on combat l'intoxication par des évacuants puissants, qui facilitent l'élimination du poison.

M. Gendrin a conseillé aux ouvriers qui travaillent le plomb de boire des limonades sulfuriques et de prendre souvent des bains sulfureux qu'ils feraient suivre d'un bain savonneux. Ce traitement préventif a pour effet d'empêcher soit l'absorption du plomb qui passe dans l'estomac, soit l'absorption du plomb qui se dépose sur la peau.

PLATINE Pt

Poids atomique = 197 ; Poids moléculaire inconnu.

Jusqu'à ces dernières années, le traitement métallurgique du platine se faisait par voie humide. On débarrassait mécaniquement le minerai de la terre qu'il pouvait contenir, puis on l'attaquait par l'eau régale, qui dissolvait le platine et un peu d'iridium. La liqueur était ensuite décantée, évaporée presque à siccité et précipitée par une solution concentrée de chlorure d'ammonium. Le précipité de chlorure double d'ammonium et de platine ainsi produit était lavé avec de l'eau alcoolisée, puis calciné. Il restait une masse

spongieuse de platine (éponge de platine). Celle-ci était réduite en poudre avec les mains et l'on en faisait ensuite une pâte avec l'eau. Cette pâte, tassée dans un cylindre de fer, donnait une masse métallique d'une certaine consistance; on n'avait plus qu'à chauffer au rouge cette dernière et à l'agréger en la battant au marteau à cette température élevée.

En 1861, M. Deville a publié un travail d'une grande importance sur la métallurgie du platine. Il substitue la méthode par voie sèche à la méthode par voie humide.

100 parties du minerai débarrassé mécaniquement de ses impuretés sont fondues avec un poids égal de galène (sulfure de plomb); le fer que le minerai renferme s'empare du soufre de la galène et le platine s'allie au plomb devenu libre.

On ajoute ensuite à la masse fondue 50 parties de plomb; et l'on chauffe en agitant jusqu'à ce qu'on ne sente plus de grains résistants, ce qui indique que l'attaque est complète; la température, durant cette opération, doit atteindre au moins le point de fusion de l'or et peut s'élever au delà sans inconvénient.

Quand on en est arrivé là de l'opération, on insuffle de l'air dans le creuset, le soufre passe à l'état d'anhydride sulfureux qui se dégage, une portion de la galène passe à l'état de plomb, qui s'unit à l'alliage platinifère, en même temps le fer et le cuivre qui étaient à l'état de sulfure viennent former des crasses d'oxydes à la surface du bain.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'anhydride sulfureux, on ajoute au mélange 2 parties de bioxyde de manganèse et 10 parties environ de verre, il se forme une scorie fusible contenant le manganèse, le fer, le cuivre et le verre, et une masse métallique. On laisse refroidir, on casse le creuset et l'on en retire l'alliage de platine et de plomb qui se détache très-bien de la scorie.

On place ensuite cet alliage dans un vase poreux fait en cendres d'os (coupelle) posé lui-même au-dessus d'un creuset plein de coke et percé à sa partie inférieure; on chauffe creuset et coupelle au contact de l'air dans un fourneau spécial (fourneau de coupelle), le plomb s'oxyde et passe à l'état de litharge. Celle-ci fond, filtre à travers les pores de la coupelle et vient tomber sur le coke; là, elle se réduit et il reste du plomb métallique qui s'écoule par l'ouverture inférieure du creuset. Cette opération porte le nom de coupel-

lation, elle donne du platine sous la forme de choux-fleurs. Ce platine renferme encore quelques centièmes de plomb, un peu d'osmium, de l'iridium et du rhodium. On le place dans un petit four en chaux, on le fond à l'aide du chalumeau à gaz tonnants (hydrogène et oxygène), et on le maintient fondu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni vapeur de plomb, ni odeur d'osmium ; il ne reste plus alors qu'à couler le métal.

Le platine obtenu de la sorte renferme de l'iridium et même du rhodium, mais cet alliage est supérieur au platine pur pour les divers usages industriels.

On peut, dans ce traitement, opérer sur 10 kilogrammes environ de minerai.

Si l'on veut avoir du platine parfaitement pur, il faut dissoudre le platine du commerce dans l'eau régale et y ajouter de la chaux à l'abri de la lumière; l'iridium se précipite à l'état d'oxyde, on filtre et l'on précipite le platine de la liqueur filtrée à l'aide du chlorure d'ammonium. On lave le précipité et on le calcine. Il reste du platine spongieux que l'on peut employer dans cet état pour préparer les divers composés platiniques.

On peut encore obtenir le platine sous la forme d'une poudre noire (noir de platine), en chauffant un mélange de chlorure, de platine en solution, de potasse caustique et d'alcool jusqu'à cessation d'effervescence. La poussière noire qui se dépose doit être lavée à l'alcool, à l'acide chlorhydrique, à la potasse et finalement à l'eau.

Le platine agrégé est d'un blanc assez éclatant, qui n'atteint pourtant pas la blancheur de l'argent. Il occupe le troisième rang pour la ductilité et le cinquième pour la malléabilité. Un fil de platine de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilogrammes.

Le platine est plus dur que l'argent, mais il l'est moins que le cuivre et le fer, l'iridium augmente sa dureté ; sa densité est de 21,47 lorsqu'il a été forgé, et seulement de 21,15 lorsqu'il a été fondu. On le rencontre dans la nature cristallisé en hexaèdres, il est isomorphe par plusieurs de ses composés avec l'iridium et l'osmium.

Le platine résiste à l'action des plus violents feux de forge, mais on le fond très-facilement à l'aide du chalumeau à gaz tonnants, au rouge il se soude à lui-même comme le fer.

Le platine ne s'oxyde à aucune température. L'acide azotique ne l'attaque pas, à moins qu'il ne soit allié avec de l'argent ; l'eau régale le dissout en le faisant passer à l'état de chlorure.

La potasse et la lithine déterminent l'oxydation du platine, il se forme un platinate alcalin fusible. Cette oxydation est surtout rapide en présence de l'azotate de potasse. La soude la détermine moins facilement que les deux autres alca'is.

Le bisulfate de potasse attaque également le platine à chaud. Le platine n'est attaqué ni par le brome, ni par l'iode ; le chlore s'y combine lentement. Le phosphore et l'arsenic s'y combinent à chaud en donnant naissance à un phosphure et à un arséniure fusibles; lorsqu'on chauffe dans un creuset de platine une matière organique phosphorée le creuset est rapidement percé par le phosphore devenu libre.

Le soufre peut aussi se combiner avec le platine à l'aide de la chaleur si le métal est à l'état de mousse.

En présence du charbon, la silice transforme le platine en un siliciure fusible, aussi ne doit-on jamais chauffer directement un creuset de ce métal dans un feu de charbon, sinon la silice que le charbon renferme détruit le creuset.

Le platine très-divisé s'unit au mercure; on peut obtenir un amalgame en réduisant un composé platinique par l'électricité en présence du mercure.

Le platine jouit de la propriété de déterminer des actions catalytiques même lorsqu'il est laminé, mais c'est surtout dans la mousse et le noir de platine que cette propriété se manifeste avec une grande intensité. Nous avons déjà vu comment la mousse de platine détermine l'inflammation de l'hydrogène, nous verrons en chimie organique, comment le noir de platine sert à oxyder une foule de substances...

Le platine est tétratomique, il forme deux séries de composés ; dans les uns, il n'intervient qu'avec une valeur de substitution égale à deux ; dans les autres, il a sa capacité de saturation maxima. Ainsi il existe :

Un protochlorure de platine.	$PtCl^2$
Un bichlorure.	$PtCl^4$
Un bibromure	$PtBr^4$

Un proto-iodure. . . . . PtI^2
Un bi-iodure . . . . PtI^4

Les chlorures, bromures et iodures de platine peuvent s'unir aux chlorures, bromures et iodures alcalins en donnant des chlorures doubles dont la formule est :

$$PtCl^4,2MCl.$$

Le bichlorure de platine s'obtient en dissolvant le métal dans l'eau régale et évaporant pour chasser l'excès d'acide.

Il existe également deux sulfures de platine, un protosulfure PtS et un bisulfure PtS^2. Ces sulfures se dissolvent dans les sulfures alcalins et font par suite fonction d'anhydrosulfides acides.

Enfin, on connaît deux oxydes de platine correspondant aux deux sulfures ; le protoxyde PtO et le bioxyde PtO^2. Le premier s'obtient par l'action de la potasse sur le protochlorure et le deuxième par l'action du même alcali sur le bichlorure ; seulement ces oxydes étant solubles dans les alcalis, on doit ensuite précipiter la solution par un acide. A chacun de ces deux oxydes répond un hydrate, celui qui répond au protoxyde (hydrate au minimum) n'a point été analysé, sa formule probable est $\left.\begin{matrix}Pt\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$; quant à l'hydrate au maximum, qui répond au bioxyde, sa formule est $\left.\begin{matrix}Pt^{iv}\\H^4\end{matrix}\right\} O^4$.

L'hydrogène typique de ces hydrates peut être remplacé, soit par des radicaux acides, il se forme alors des sels de platine ; soit par des métaux alcalins, il se forme alors des platinates. Ces hydrates sont donc aussi bien des acides que des bases et leurs anhydrides doivent être considérés comme des oxydes indifférents.

Les sels de platine se reconnaissent aux caractères suivants :

1° L'acide chlorhydrique ne les précipite pas ;

2° L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité soluble dans les sulfures alcalins, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique employés séparément et soluble dans l'eau régale ;

3° Dans les liqueurs qui ne sont pas trop étendues, le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium font naître des précipités jaunes, même avec les liqueurs étendues le précipité se forme si l'on a soin d'ajouter un peu d'alcool.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX TÉTRATOMIQUES

Nous avons vu que cette famille contient tous les corps dont l'atomicité est un peu douteuse. On peut, en effet, poser les questions que voici :

1° Pourquoi ne pas faire le fer, l'aluminium, le manganèse, le nickel, le cobalt et le chrome hexatomiques, en s'appuyant sur l'existence du fluorure de chrome, $GrFl^6$?

2° Pourquoi ne pas suivre à l'égard du zinc, du cadmium, du magnésium, du calcium, du strontium, du baryum, du cuivre, du mercure, etc., le même raisonnement qu'à l'égard du nickel et ne pas envisager leur atomicité réelle comme égale à 4, leur atomicité apparente étant seulement 2? Ne pourrait-on faire valoir en faveur de cette opinion l'isomorphisme de leurs composés avec ceux du nickel, du cobalt, du fer au minimum, etc. ?

3° Pourquoi ne pas considérer le platine et le palladium comme ayant une atomicité réelle égale à 6, en se basant sur les analogies incontestables du platine et du palladium, et sur l'isomorphisme des composés du platine avec ceux de l'iridium ? Je répondrai successivement à ces trois questions.

1° Je ne tiens pas compte du fluorure de chrome $GrFl^6$, parce que sa formule ne me paraît pas sûrement établie.

2° Je ne puis considérer le magnésium, le zinc, etc., comme tétratomiques. En effet, le mercure ne faisant pas partie de la série magnésienne, on ne peut rien invoquer pour porter à 4 son atomicité. Mais le cuivre a des anologies telles avec le mercure, qu'on ne peut se refuser à accorder à ces deux métaux une atomicité égale; et l'isomorphisme des autres métaux magnésiens avec le cuivre nous entraîne à faire ces métaux biatomiques, tout comme leur isomorphisme avec le fer et le nickel nous entraîne à les considérer comme tétratomiques. Il est possible qu'on doive rapprocher quelques-uns d'entre eux du nickel plutôt que du cuivre ; mais nous n'avons aucune donnée pour le savoir, et, dès lors, nous sommes obligés de nous en tenir à l'atomicité apparente.

Du reste, l'isomorphisme de deux composés donnés ne permet pas de conclure à l'existence présumable de composés d'un ordre supérieur à ceux que l'on reconnaît isomorphes. Ainsi, il ne serait

point exact de dire : les sels de zinc sont isomorphes avec les sels de fer au minimum ; or, il existe des sels de fer au maximum, donc il doit exister des sels de zinc au maximum, ou, tout au moins, si ces sels sont instables, l'atomicité du zinc est 4, comme celle du fer.

M. Marignac a montré, en effet, que deux corps sont isomorphes lorsqu'ils renferment le même nombre d'atomes simples semblablement rangés, quelle que soit l'atomicité de ces derniers. Ainsi, il a fait voir que deux composés qui renferment le même nombre d'atomes sont isomorphes, bien que l'un contienne du fluor au lieu d'oxygène.

Dès lors, on conçoit très-bien que le sulfate de fer au minimum $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ Fe\end{matrix}\right\} O^2 + 7aq$ et le sulfate de zinc $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ Zn\end{matrix}\right\} O^2 + 7aq$ soient isomorphes, puisqu'ils renferment le même nombre d'atomes simples, sans qu'on soit obligé d'admettre pour le zinc la même atomicité que pour le fer.

3° Les considérations qui précèdent sur l'isomorphisme répondent également à la question relative à l'atomicité du platine. Certains composés de ce métal peuvent être isomorphes avec des composés au même degré formés par l'iridium, sans que l'atomicité du platine soit égale à 6. Néanmoins, je ne serais pas étonné si l'on découvrait un jour de nouveaux faits qui nous obligeassent à admettre l'hexatomicité du platine.

CINQUIÈME FAMILLE (MÉTAUX PENTATOMIQUES)

Jusqu'ici elle ne contient aucun métal.

SIXIÈME FAMILLE (MÉTAUX HEXATOMIQUES)

Nous avons vu que dans cette famille viennent se ranger le molybdène, le tungstène, l'iridium, le rhodium et le ruthénium. Aucun de ces métaux ne présente un intérêt suffisant pour que nous en fassions l'étude détaillée.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXYDES

Préparation. — 1° Lorsque le corps que l'on veut oxyder jouit de la propriété de se combiner directement à l'oxygène atmo sphérique, comme cela a lieu avec le soufre, le phosphore, le zinc, le fer, le potassium, etc., on prépare l'oxyde par combustion directe du corps à l'air.

2° Quand le corps que l'on veut oxyder ne se combine pas directement à l'oxygène, on le chauffe en présence d'agents oxydants, tels que l'acide azotique; il se produit alors, soit un hydrate, si l'oxyde que l'on veut préparer est un anhydride acide, comme l'oxyde d'étain, soit un azotate, si cet acide est un anhydride basique, comme la plupart des oxydes métalliques. En calcinant, soit l'hydrate, soit l'azotate, on obtient l'oxyde anhydre.

3° On soumet à la calcination le carbonate du métal dont on veut avoir l'oxyde : il se dégage de l'anhydride carbonique et l'oxyde reste comme résidu. Les carbonates alcalins et ceux de baryum et de strontium sont les seuls indécomposables par la chaleur.

4° On précipite un chlorure ou tout autre sel soluble par une base alcaline. Il se forme, soit un précipité d'oxyde, comme cela a lieu avec les sels d'argent : il suffit alors de le recueillir et de le laver ; soit un précipité d'hydrate, que l'on doit laver et calciner afin de le ramener à l'état d'oxyde anhydre.

5° On chauffe un peroxyde dans un courant de gaz hydrogène pour le ramener à un état d'oxydation inférieur. On prépare de cette manière le protoxyde de manganèse à l'aide du peroxyde.

6° On obtient certains peroxydes par l'action de l'eau oxygénée sur les protoxydes.

Classification. — On a rangé les oxydes en cinq classes :

1° Dans la première se rangent les *oxydes basiques*, ou mieux, selon l'expression actuelle, les *anhydrides basiques*.

2° Dans la deuxième sont classés les *oxydes acides*, ou mieux les *anhydrides acides*.

3° La troisième renferme les oxydes qui fonctionnent, tantôt comme anhydrides acides, tantôt comme anhydrides basiques; on les nomme *oxydes indifférents*.

4° La quatrième classe contient des oxydes que l'on peut consi-

dérer comme de véritables sels, dans lesquels une partie du métal paraît substituée à l'hydrogène d'un hydrate du même corps faisant fonction d'acide; tel est l'oxyde magnétique de fer Fe^3O^4, que l'on peut envisager comme résultant de la substitution de 1 atome de fer à 2 d'hydrogène dans l'hydrate $\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$. Ces oxydes ont reçu le nom d'*oxydes salins*.

5° Dans la cinquième classe, les chimistes placent des oxydes qui ne sont ni des anhydrides basiques ni des anhydrides acides, mais qui peuvent se transformer en anhydrides basiques par la perte d'une portion de leur oxygène, et quelquefois en anhydrides acides, par l'addition d'une nouvelle quantité d'oxygène : ce sont les *oxydes singuliers*.

A ces cinq classes, on devrait en ajouter une sixième, qui contiendrait tous les oxydes qui ne se rangent dans aucune des précédentes. De ce nombre seraient : l'oxyde de carbone, le protoxyde et le bioxyde d'azote, etc.

Action des divers agents sur les oxydes. 1° ACTION DE LA CHALEUR. — A l'exception des oxydes de platine, de rhodium, d'iridium, de palladium, de ruthénium et de mercure, qui sont décomposables par la chaleur seule, les protoxydes métalliques résistent aux températures les plus élevées que nous puissions produire. Les oxydes plus élevés sont souvent ramenés à un degré d'oxydation inférieur.

Parmi les oxydes des métalloïdes, les uns résistent à l'action de la chaleur, les autres sont décomposés. L'eau se décompose sous l'influence de la chaleur seule à 2500°.

2° ACTION DE LA LUMIÈRE. — Certains oxydes fixés sur les tissus se modifient sous l'influence de la lumière, sans que l'on puisse bien déterminer en quoi consiste la modification qu'ils éprouvent.

3° ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. — Le courant électrique décompose les oxydes lorsqu'il est suffisamment puissant. Tantôt les produits de la décomposition sont les deux éléments de l'oxyde, comme on en a un exemple dans l'électrolyse de l'eau, tantôt ces produits sont de l'oxygène et un oxyde moins oxygéné que le premier ; ce second mode de décomposition se présente, par exemple, avec l'anhydride carbonique, qui se transforme en oxyde de carbone et oxygène.

Les oxydes métalliques étant la plupart insolubles dans l'eau, et ceux qui s'y dissolvent passant à l'état d'hydrates, l'action de l'électricité sur ces corps n'a pu être tentée jusqu'ici. On le pourrait peut-

être pour ceux d'entre eux qui sont fusibles, en les maintenant à l'état de fusion pendant le passage du courant. Il n'est, du reste, pas douteux que l'électricité ne les décompose, puisqu'elle décompose les hydrates des plus stables d'entre eux.

4° Action de l'oxygène. — L'oxygène, ou est sans action sur les oxydes, ou les fait passer à un état d'oxydation supérieur. On a un exemple de ce dernier mode d'action dans la transformation du protoxyde de baryum en bioxyde du même métal, et dans la combustion de l'oxyde de carbone.

5° Action de l'hydrogène. — L'hydrogène est absolument sans action sur les protoxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux. Sous l'influence d'une douce chaleur, il réduit au contraire les protoxydes de la plupart des autres métaux, en mettant le métal en liberté. Le protoxyde de manganèse résiste néanmoins très-bien à son action.

En agissant sur les peroxydes des métaux dont les protoxydes lui résistent, l'hydrogène ramène ces corps au minimum d'oxydation. C'est ainsi qu'à l'aide d'un courant d'hydrogène, on transforme le bioxyde de manganèse en protoxyde.

Certains oxydes très-oxygénés, comme le sesquioxyde de chrome, résistent à l'action de l'hydrogène.

6° Action du carbone. — Le carbone a une action réductrice plus puissante encore que celle de l'hydrogène; il s'empare de l'oxygène des oxydes pour former, soit de l'anhydride carbonique, soit de l'oxyde de carbone, et le radical de ces oxydes reste soit à l'état de liberté, soit à un état d'oxydation inférieur.

7° Action du chlore. — Le chlore a peu d'action sur les oxydes métalloïdiques, tout au plus se combine-t-il avec quelques-uns d'entre eux qui ne sont pas saturés. Il peut aussi, en agissant sur ces derniers en présence de l'eau, les faire passer à un état supérieur d'oxydation.

Sur les oxydes métalliques le chlore agit différemment, selon que l'action se fait ou non en présence de l'humidité.

A sec, le chlore déplace l'oxygène et il se fait un chlorure:

$$\underset{\text{oxyde de calcium}}{2CaO} + \underset{\text{chlore}}{2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{chlorure de calcium}}{2CaCl^2} + \underset{\text{oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

En présence de l'eau plusieurs cas peuvent se présenter : tantôt il se fait un mélange de chlorure et de chlorate,

$$6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Cl\Theta^2\\K\end{matrix}\right\}\Theta$$

OXYDE DE POTASSIUM HYDRATÉ. — CHLORE. — CHLORATE DE POTASSE.

$$+\ 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 5\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

EAU. — CHLORURE DE POTASSIUM.

tantôt un mélange de chlorure et d'hypochlorite :

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

OXYDE DE POTASSIUM HYDRATÉ. — CHLORE. — HYPOCHLORITE DE POTASSE. — EAU. — CHLORURE DE POTASSIUM

tantôt enfin, le chlore s'ajoute purement et simplement à l'oxyde en formant un composé instable que tous les acides détruisent en mettant le chlore en liberté :

$$Ca\Theta + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = Ca\Theta Cl^2$$

OXYDE DE CALCIUM. — CHLORE. — CHLORURE DE CHAUX (CHLORURE DE CALCYLE)

L'action du brome et de l'iode est tout à fait semblable à celle du chlore.

8° Action du soufre. — Les oxydes métalloïdiques renferment, soit un radical moins oxydable, soit un radical plus oxydable que le soufre. Dans le premier cas, le soufre s'empare de la totalité cu tout au moins d'une portion de l'oxygène de l'oxyde et ce dernier se trouve réduit. Dans le second cas, le soufre ne produit aucune réaction.

Lorsqu'on fait réagir le soufre sur les oxydes basiques, l'affinité du soufre pour le métal détermine la décomposition d'une portion de l'oxyde et il se forme un sulfure métallique. Une seconde partie du soufre s'unit à l'oxygène que l'oxyde a perdu. Il se produit ainsi une certaine quantité d'un anhydride acide, lequel, en réagissant sur une portion de l'anhydride basique non décomposé, fournit un sel oxygéné du soufre. Lorsqu'on opère par voie sèche et sous l'influence *de la chaleur*, si les sels oxygénés du soufre qui tendent à prendre

naissance sont stables, ils se forment effectivement; s'ils sont instables, tout l'oxygène s'élimine à l'état d'anhydride sulfureux et la totalité du métal reste à l'état de sulfure. Enfin, si le sulfure métallique lui-même est instable à la température où la réaction a lieu, il se produit seulement de l'anhydride sulfureux et du métal libre. Ces trois sortes de réaction sont exprimées par les équations suivantes :

$$1^\circ \quad \underset{\text{BARYTE.}}{4BaO} + \underset{\text{SOUFRE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{SULFURE DE BARYUM.}}{3BaS} + \underset{\text{SULFATE DE BARYTE.}}{SBaO^4}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{OXYDE DE CUIVRE.}}{2CuO} + \underset{\text{SOUFRE.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{SOUS-SULFURE DE CUIVRE.}}{Cu^2S} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{SO^2}$$

$$3^\circ \quad \underset{\text{BIOXYDE DE PLATINE.}}{2PtO^2} + \underset{\text{SOUFRE.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{PLATINE.}}{2Pt} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{2SO^2}$$

Par voie humide il se fait un sulfure et un sel oxygéné du soufre comme dans la première réaction dont nous avons parlé, seulement au lieu d'un sulfate c'est ici un hyposulfite qui prend naissance :

$$\underset{\text{OXYDE HYDRATÉ DE BARYUM.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Ba''\\H^2\end{matrix}\right\}\right)O^2} + \underset{\text{SOUFRE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{SULFURE DE BARYUM.}}{2Ba''S}$$

$$+ \underset{\text{EAU.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{HYPOSULFITE DE BARYUM.}}{S^2BaO^3}$$

Le sélénium et le tellure présentent un parallélisme complet avec le soufre dans leurs réactions sur les oxydes.

9° Action du phosphore. — L'action du phosphore est analogue à celle du soufre. Le phosphore s'empare de l'oxygène des oxydes métalloïdiques instables et ne réagit pas sur ceux qui présentent une certaine stabilité. Il décompose les oxydes métalliques avec formation d'un phosphure et d'un sel oxygéné. Lorsqu'on opère par voie sèche ce sel oxygéné est toujours un phosphate; par voie humide, il se produit un hypophosphite et il se dégage de l'hydrogène

phosphoré. On n'observe plus ici la formation d'un phosphure, parce que ces composés sont décomposables par l'eau.

A l'exception de l'azote, qui n'a aucune action sur les oxydes, les congénères du phosphore paraissent agir à la manière du phosphore lui-même.

10° Action des métaux. — Les oxydes métalliques sont décomposés par les métaux plus électropositifs que ceux qu'ils renferment; il se produit alors un simple déplacement :

$$\underset{\text{OXYDE MÉTALLIQUE.}}{M\Theta} + \underset{\text{MÉTAL PLUS POSITIF.}}{M'} = \underset{\text{OXYDE DU MÉTAL PLUS POSITIF.}}{M'\Theta} + \underset{\text{MÉTAL MOINS POSITIF.}}{M}$$

Les oxydes métalloïdiques sont décomposés d'une manière analogue par les métaux, seulement l'oxyde métallique formé s'unit à une portion restée intacte de l'oxyde négatif, et il se produit un sel oxygéné du métal.

11° Action de l'eau. — Directement ou indirectement, la plupart des oxydes sont susceptibles d'entrer en combinaison directe avec l'eau ou de donner lieu à un phénomène de double décomposition. Il se produit alors des corps qui ont reçu le nom d'hydrate. Ces hydrates représentent une molécule d'eau ou plusieurs molécules d'eau condensées en une seule et dans lesquelles la moitié de l'hydrogène est remplacée par un autre radical. Dans les oxydes anhydres au contraire, l'hydrogène est remplacé en totalité :

$$\underset{\text{HYDRATE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{OXYDE ANHYDRE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta}$$

$$\underset{\text{HYDRATE DE CALCIUM.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} \qquad \underset{\text{OXYDE ANHYDRE DE CALCIUM.}}{Ca''\Theta}$$

Certains oxydes singuliers, dont les protoxydes peuvent donner, sous l'influence de l'eau, des hydrates très-stables, sont décomposés par ce liquide et ramenés au minimum d'oxydation. Tel est le cas des peroxydes de potassium et de sodium.

Enfin, certains oxydes non saturés peuvent décomposer l'eau en s'emparant de son oxygène.

A l'exception des oxydes alcalins et alcalino-terreux, tous les oxydes sont insolubles dans l'eau.

12° Action des bases. — Les bases n'agissent pas sur les anhydrides basiques; avec les anhydrides acides elles donnent naissance à un sel, et mettent de l'eau en liberté :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

OXYDE ANHYDRE DE POTASSIUM. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU.

13° Action des acides. — Les acides sont sans action sur les anhydrides acides. En présence des anhydrides basiques, ils donnent des sels et mettent de l'eau en liberté :

$$2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left(\left.\begin{matrix}Az\Theta^2\\K\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACIDE AZOTIQUE. — OXYDE ANHYDRE DE POTASSIUM. — AZOTATE DE POTASSE. — EAU.

Les divers genres salins résultant de l'action des anhydrides acides sur l'eau ou sur les bases méritent d'être étudiés séparément.

Azotates. — Les azotates s'obtiennent en dissolvant les oxydes ou les carbonates métalliques dans l'acide azotique. Tous se décomposent par la chaleur en laissant pour résidu soit un oxyde métallique, soit du métal à l'état de liberté, si l'oxyde est instable à chaud. Les azotates alcalins laissent un résidu d'azotite lorsqu'on les calcine modérément. Tous les azotates neutres sont solubles dans l'eau.

Les azotates déflagrent sur les charbons ardents.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils dégagent des vapeurs qui ont l'odeur de l'acide azotique; ajoute-t-on du cuivre au mélange, il se produit du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en vapeurs rouges d'hypoazotide.

Si l'on mêle un azotate en dissolution avec une dissolution de protosulfate de fer additionnée d'acide sulfurique, il se produit une coloration qui varie du rose au brun, selon la concentration de l'azotate.

Le sous-acétate de plomb en solution aqueuse donne avec les azotates solubles un précipité blanc très-peu soluble dans l'eau, de sous-azotate de plomb répondant à la formule $\left.\begin{matrix}Pb''\\(Az\Theta^2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$

Azotites. — On obtient les azotites en chauffant modérément les azotates.

On ignore si les azotites donnent avec le sous-acétate de plomb un précipité de sous-azotite de plomb comme le font les azotates.

Ces sels jouissent comme les azotates, de la propriété de déflagrer sur les charbons ardents.

Avec l'acide sulfurique, ils donnent lieu à un développement de vapeurs rutilantes, sans que l'on soit obligé d'ajouter du cuivre au mélange.

Chauffés avec une solution de sel ammoniac, ils donnent un dégagement d'azote. Cet azote provient de la décomposition de l'azotite d'ammonium qui se forme d'abord.

Les azotites neutres sont tous solubles dans l'eau.

Phosphates. — A l'exception des phosphates alcalins, tous les phosphates neutres sont insolubles. Les phosphates acides se dissolvent au contraire avec facilité.

La dissolution des phosphates donne avec l'azotate de baryte un précipité blanc soluble dans l'eau acidulée avec de l'acide azotique ou chlorhydrique.

Les sels de plomb y produisent un précipité blanc de phosphate de plomb.

L'azotate d'argent y détermine un précipité jaune clair, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique étendu.

Les sels de cuivre y forment un précipité bleu sale.

Les phosphates donnent un précipité grenu avec les sels doubles ammoniaco-magnésiens.

Lorsqu'on chauffe un phosphate avec une solution de molybdate d'ammoniaque additionnée d'acide azotique, il se dépose un précipité jaune d'acide phospho-molybdique. Cette réaction est fort sensible.

Phosphites. — On obtient les phosphites solubles en saturant l'acide phosphoreux par les bases et les autres phosphites par double décomposition.

Les phosphites alcalins sont seuls solubles dans l'eau. La solution des phosphites réduit certains oxydes métalliques, surtout en présence de l'acide chlorhydrique. Le protoxyde rouge de mercure, par exemple, est ramené à l'état métallique. Les phosphites dégagent de l'hydrogène phosphoré par la calcination et se transforment en phosphates.

L'acide azotique et le chlore déterminent la même transformation.

Chauffés avec une solution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique, les phosphites produisent une coloration bleue résultant de la réduction de l'acide molybdique.

Hypophosphites. — On peut obtenir les hypophosphites en faisant chauffer du phosphore avec une base puissante en présence de l'eau.

Les hypophosphites se décomposent tous par la chaleur, en laissant un résidu de phosphate. L'acide azotique et le chlore produisent la même transformation.

Les hypophosphites réduisent aussi les sels de palladium, en déterminant un dépôt de palladium métallique.

La même réaction a lieu avec les sels d'argent. La liqueur dont s'est séparé le métal contient un phosphate en dissolution.

Arséniates. — Les arséniates alcalins sont seuls solubles dans l'eau. Les sels de baryte donnent, avec les arséniates solubles, un précipité blanc d'arséniate de baryte, soluble dans l'eau acidulée et dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré transforme les arséniates en sulfo-arséniates. En saturant ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité jaune de sulfure d'arsenic, soluble dans les sulfures alcalins et l'ammoniaque. Avec l'acide arsénique libre, l'acide sulfhydrique donne directement ce précipité, mais il est long à se former.

L'azotate d'argent donne, avec les arséniates solubles, un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

Les sels de cuivre y déterminent la formation d'un précipité bleu sale.

Introduits dans l'appareil de Marsh, les arséniates donnent naissance à de l'hydrogène arsénié, par la combustion duquel on peut recueillir des taches d'arsenic.

Arsénites. — Les arsénites alcalins sont seuls solubles dans l'eau. La solution des arsénites, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, donne, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune de trisulfure d'arsenic, insoluble dans les acides et soluble dans les sulfures alcalins et l'ammoniaque.

Les sels de baryte produisent, dans la dissolution des arsénites, un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium.

Les sels de cuivre donnent, avec les arsénites, un précipité d'arsénite de cuivre d'un beau vert.

L'azotate d'argent y fait naître un précipité jaune clair d'arsénite d'argent.

Introduits dans l'appareil de Marsh, les arsénites donnent lieu à la même réaction que les arséniates.

Sulfates. — On obtient les sulfates solubles en saturant l'acide sulfurique par les bases, et les sulfates insolubles par double décomposition.

Tous les sulfates neutres sont solubles, à l'exception de ceux de baryte, de strontiane et de plomb, qui sont tout à fait insolubles, et du sulfate de chaux, qui exige 500 parties d'eau environ pour se dissoudre.

Les sulfates en dissolution dans l'eau donnent un précipité blanc avec les sels de chaux, de baryte, de strontiane et de plomb; si les dissolutions étaient très-étendues, les sels de chaux ne seraient pas précipités.

Chauffés avec du charbon, les sulfates se transforment en sulfures et acquièrent, par conséquent, la propriété de répandre l'odeur de l'acide sulfhydrique, sous l'influence des acides.

Quelques sulfates se décomposent par l'ébullition et laissent un sous-sulfate insoluble dans l'eau. Le sulfate de mercure est de ce nombre.

Sulfites. — Les sulfites solubles peuvent être préparés en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans de l'eau tenant une base en solution ou en suspension. Les autres sulfites s'obtiennent par double décomposition.

Les sulfites solubles et la dissolution d'anhydride sulfureux donnent, en présence des sels de baryte, un précipité blanc, soluble dans une liqueur acide; cette dissolution, exposée à l'action du chlore, laisse déposer du sulfate de baryte.

Lorsqu'on chauffe un sulfite avec un acide relativement fixe et dénué d'action oxydante, il se dégage de l'anhydride sulfureux. On peut facilement reconnaître ce corps à son odeur et à la propriété qu'il a de bleuir un papier enduit d'empois d'amidon et mouillé avec une solution d'acide iodique.

Les sulfites solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un abondant précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Hyposulfates (dithionates).—On prépare les divers hyposulfates en précipitant l'hyposulfate de baryte par les sulfates solubles.

Les hyposulfates ne sont oxydés à froid ni par le chlore, ni par le bioxyde de manganèse ; à l'ébullition, cet oxyde les fait passer à l'état de sulfates.

Lorsqu'on calcine un hyposulfate, il se dégage de l'anhydride sulfureux et il reste un sulfate pour résidu.

Hyposulfites. — On obtient les hyposulfites en faisant bouillir les sulfites avec une quantité de soufre égale à celle qu'ils contiennent déjà.

Une dissolution d'un sel d'argent versée dans celle d'un hyposulfite y produit un précipité blanc, qui devient noir en se changeant en sulfure. Cette transformation est très-rapide à chaud.

Les hyposulfites traités par un acide énergique donnent lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux et à un dépôt de soufre.

Les hyposulfites dissolvent avec facilité le chlorure, le bromure, l'iodure et le cyanure d'argent.

Chlorates. — Les chlorates sont tous solubles dans l'eau ; ils déflagrent vivement lorsqu'on les projette sur des charbons ardents.

Mêlés avec des corps combustibles, comme le soufre ou le charbon, les chlorates détonent par la combustion.

Les chlorates alcalins, soumis à l'influence de la chaleur, perdent de l'oxygène et laissent un résidu de chlorure ; les autres perdent à la fois du chlore et de l'oxygène, et laissent un oxychlorure pour résidu.

Traités par l'acide sulfurique, les chlorates donnent naissance à un gaz jaune fort détonant, improprement connu sous le nom d'acide hypochlorique.

Perchlorates. — On obtient les divers perchlorates en dissolvant les bases dans l'acide perchlorique.

Le perchlorate de potasse étant très-peu soluble à froid, il se fait un précipité cristallin toutes les fois qu'on mêle une solution d'un sel de potasse avec de l'acide perchlorique.

L'anhydride sulfureux et l'acide sulfhydrique sont sans action sur l'acide perchlorique et les perchlorates.

Fortement calcinés, les perchlorates perdent leur oxygène et laissent un chlorure pour résidu.

Hypochlorites. — Les hypochlorites et l'anhydride hypochlo-

reux ont la propriété de décolorer les substances organiques, mais ils la perdent quand on les mêle avec une dissolution d'anhydride arsénieux dans l'acide azotique.

L'anhydride carbonique en excès dégage de l'anhydride hypochloreux en présence des hypochlorites, bien que la solution d'anhydride hypochloreux décompose les carbonates avec effervescence.

Chlorites. — L'anhydride chloreux est un gaz jaune qui colore l'eau très-fortement en se dissolvant dans ce liquide.

L'anhydride chloreux et les chlorites décolorent les substances organiques ; ils conservent cette propriété en présence d'une solution d'anhydride arsénieux dans l'acide azotique.

Les chlorites dégagent de l'anhydride chloreux sous l'influence d'un fort courant d'anhydride carbonique.

Borates. — Les borates solubles se préparent en faisant agir l'acide borique sur les bases, et les borates insolubles par double décomposition.

Les sels solubles de baryte donnent, avec les borates, un précipité de borate de baryte, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, et, dans la solution, du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les borates alcalins donnent une solution aqueuse qui, lorsqu'elle est saturée, est précipitée à froid par les acides. Le précipité qui se forme, et qui n'est autre que de l'acide borique, se dissout par l'ébullition de la liqueur. Lorsqu'on mélange un borate avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, et qu'on enflamme ce dernier, il brûle avec une belle flamme verte.

Carbonates. — A l'exception des carbonates alcalins, tous les carbonates sont insolubles et peuvent être obtenus par voie de double décomposition.

Les carbonates se décomposent facilement sous l'influence de la chaleur ; de l'anhydride carbonique se dégage et il reste un oxyde, ou, si celui-ci est instable, un métal libre pour résidu. Les carbonates alcalins et ceux de baryum et de strontium font seuls exception.

Les carbonates solubles donnent, avec les sels de baryte, un précipité blanc soluble dans les acides étendus.

En présence des acides, les carbonates donnent lieu à un dégagement d'anhydride carbonique qui blanchit l'eau de chaux.

Silicates. — Les silicates alcalins, à grand excès de base, sont seuls solubles dans l'eau.

Les sels de baryte produisent dans leur dissolution un précipité blanc de silicate de baryte soluble dans l'acide chlorhydrique. Si l'on ajoute du sulfate de potasse à la solution, afin d'éliminer le baryum et qu'on filtre, la liqueur filtrée donne, avec l'ammoniaque, un précipité de silice gélatineuse.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans la solution d'un silicate, il se produit un précipité de silice gélatineuse, soluble dans un excès d'acide, mais que l'on peut facilement séparer en évaporant à siccité et reprenant par l'eau. On obtient un précipité identique, mais insoluble dans un excès de réactif, lorsqu'on remplace l'acide chlorhydrique par le chlorure d'ammonium.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFURES

Les sulfures présentent les plus étroites analogies avec les oxydes et dans leurs propriétés et dans leurs fonctions.

Préparation. — 1° Comme les oxydes, beaucoup de sulfures peuvent être obtenus par l'union directe du soufre avec un autre corps. Ainsi le carbone, l'arsenic, le cuivre, le fer, se combinent directement au soufre avec une grande énergie. Nous devons cependant faire remarquer que le zinc, qui s'unit si facilement à l'oxygène, n'a pour le soufre qu'une très-faible affinité.

2° On prépare certains sulfures qui renferment plusieurs atomes de soufre en combinant directement à ce métalloïde des sulfures moins sulfurés que ceux qu'il s'agit d'obtenir ; ainsi l'on peut produire le trisulfure d'arsenic As^2S^3 en chauffant le bisulfure As^2S^2 avec du soufre.

3° On obtient encore des sulfures en faisant agir l'acide sulfhydrique sur certains hydrates solubles. Dans ce cas, le soufre de l'acide sulfhydrique et l'oxygène de l'hydrate s'échangent l'un contre l'autre, il se forme d'abord un composé représentant de l'acide sulfhydrique, dont la moitié de l'hydrogène est remplacé par un radical et auquel on a donné le nom de sulfhydrate ; en mettant ensuite le sulfhydrate en présence d'une nouvelle quantité de l'hydrate primitif, il se forme de l'eau et un sulfure :

$$1^\circ \quad \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{SULFHYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S}$$

$$2° \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$$

SULFHYDRATE DE POTASSE. HYDRATE DE POTASSE. EAU. MONOSULFURE DE POTASSIUM.

4° On fait agir l'acide sulfhydrique sur un chlorure.

$$\text{Ex.}: \quad SnCl^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + SnS^2$$

PERCHLORURE D'ÉTAIN. ACIDE SULFHYDRIQUE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. BISULFURE D'ÉTAIN.

5° On chauffe un sulfate avec du charbon. Le charbon s'empare de l'oxygène du sulfate et il reste un sulfure comme résidu.

$$\text{Ex.}: \quad SBaO^4 + 2C = 2CO^2 + BaS$$

SULFATE DE BARYTE. CHARBON. ANHYDRIDE CARBONIQUE. SULFURE DE BARYUM.

Classification. — Parmi les sulfures, les uns jouent le rôle d'anhydrosulfides acides, les autres le rôle d'anhydrosulfides basiques; d'autres paraissent être les anhydrosulfides mixtes de deux sulfhydrates dérivant d'un même corps simple et faisant fonction l'un de sulfobase et l'autre de sulfacide; ce sont les sulfures salins. On connaît, en outre, des sulfures qui font fonction tantôt d'anhydrosulfide acide, et tantôt d'anhydrosulfide basique, ce sont les sulfures indifférents.

Enfin il existe des sulfures qui renferment plus d'un atome de soufre pour 2 atomes électropositifs d'atomicité impaire ou pour un atome électropositif d'atomicité paire. On les a nommés polysulfures. Ces polysulfures perdent facilement une partie du soufre qu'ils contiennent, on peut les considérer comme des sulfures singuliers correspondant aux oxydes singuliers. Il y a donc cinq classes de sulfures correspondant aux cinq classes d'oxydes :

1° Les sulfures basiques, correspondant aux oxydes basiques;

2° Les sulfures acides, correspondant aux oxydes acides;

3° Les sulfures indifférents, correspondant aux oxydes indifférents;

4° Les oxydes salins, correspondant aux oxydes salins;

5° Les sulfures singuliers, correspondant aux oxydes singuliers.

Tous les sulfures dont il vient d'être question, peuvent être considérés comme appartenant au type acide sulfhydrique simple ou condensé dans lequel l'hydrogène est remplacé soit par un corps

simple, soit par un radical sulfuré; ainsi le sulfure de potassium s'écrira $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$, le sulfure de baryum $Ba''S$, le bisulfure de baryum $BaS''S$; etc. Il existe aussi d'autres composés qui représentent de l'acide sulfhydrique dont la moitié seulement de l'hydrogène est remplacé par un corps simple ou par un radical sulfuré. Ces corps ont reçu le nom de sulfhydrate; ils correspondent aux hydrates, et comme ces derniers constituent tantôt des acides, tantôt des bases :

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$$

HYDRATE DE POTASSE. — SULFHYDRATE DE POTASSE.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CS''\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$$

ACIDE CARBONIQUE INCONNU (HYDRATE DE CARBONYLE) — ACIDE SULFOCARBONIQUE (SULHYDRATE DE SULFOCARBONYLE.)

Les sulfures métalliques possèdent des réactions qui permettent de les reconnaître facilement et même de distinguer un monosulfure d'un polysulfure et d'un sulfhydrate.

Tous les monosulfures métalliques, solubles ou non, dégagent de l'acide sulfhydrique sous l'influence des acides, et cela sans qu'il se produise le plus petit dépôt de soufre :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

MONOSULFURE DE POTASSIUM. — ACIDE SULFURIQUE — SULFATE DE POTASSE. — ACIDE SULFHYDRIQUE.

Lorsqu'ils sont solubles, les monosulfures donnent avec le chlorure de manganèse bien neutre un précipité couleur de chair de sulfure de manganèse sans dégagement d'acide sulfhydrique :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Mn''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = Mn''S + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

MONOSULFURE DE POTASSIUM. — CHLORURE DE MANGANÈSE. — SULFURE DE MANGANÈSE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

Les sulfhydrates donnent avec les acides la même réaction que les monosulfures :

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

SULFHYDRATE DE POTASSE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — ACIDE SULFHYDRIQUE.

Mais en présence du chlorure de manganèse, ils développent de l'acide sulfhydrique en même temps qu'ils donnent naissance à un précipité de sulfure de manganèse :

$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\Big) + \left.\begin{matrix}Mn''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = Mn''S + 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

SULFHYDRATE DE POTASSE. — CHLORURE DE MANGANÈSE. — SULFURE DE MANGANÈSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — ACIDE SULFHYDRIQUE.

Quant aux polysulfures, ils précipitent les sels de manganèse sans dégager d'acide sulfhydrique, mais en présence des acides ils donnent à la fois et de l'acide sulfhydrique et un dépôt de soufre :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^3 + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

TRISULFURE DE POTASSIUM. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — ACIDE SULFHYDRIQUE. — SOUFRE.

La chaleur et l'électricité agissent sur les sulfures comme sur les oxydes.

ACTION DES RÉACTIFS

1° **Action du soufre.** — Le soufre agit sur les sulfures comme l'oxygène sur les oxydes, c'est-à-dire que tantôt son action est nulle et que tantôt il les fait passer à un degré de sulfuration supérieur.

2° **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène ayant pour le soufre une affinité bien moins vive que pour l'oxygène, doit nécessairement réduire plus difficilement les sulfures que les oxydes, il existe pourtant des sulfures qui cèdent leur soufre à l'hydrogène et qui se réduisent à la manière des oxydes. Le sulfure d'argent est du nombre :

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$$

SULFURE D'ARGENT. — HYDROGÈNE. — ACIDE SULFHYDRIQUE. — ARGENT.

3° **Action du carbone.** — Le carbone agit sur les sulfures comme sur les oxydes, c'est-à-dire qu'il réduit ces corps en donnant naissance à du sulfure de carbone :

$$2FeS + C = CS^2 + 2Fe$$

SULFURE DE FER. — CHARBON. — SULFURE DE CARBONE. — FER.

Cette réaction est toutefois beaucoup moins fréquente qu'avec les oxydes.

4° **Action du chlore.** — Par voie sèche le chlore agit sur les sulfures comme sur les oxydes. De même qu'avec ces derniers composés il donne un chlorure en mettant de l'oxygène en liberté, de même ici il déplace le soufre et donne naissance à un chlorure ; la seule différence consiste en ceci : l'oxygène n'ayant à chaud aucune affinité pour le chlore, reste libre lorsqu'on le déplace au moyen de ce métalloïde, tandis que le soufre qui peut se combiner au chlore est éliminé à l'état de chlorure de soufre.

Par voie humide le chlore déplace encore le soufre, mais alors ce métalloïde reste à l'état de liberté au lieu de se combiner au chlore. Ce mode de réaction se conçoit aisément si l'on songe que les divers chlorures de soufre sont décomposables par l'eau, et par suite ne peuvent prendre naissance dans des conditions où ils se détruiraient s'ils étaient tout formés :

RÉACTION PAR VOIE SÈCHE

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + SCl^2$$

SULFURE DE POTASSIUM. — CHLORE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — CHLORURE DE SOUFRE

RÉACTION PAR VOIE HUMIDE

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

SULFURE DE POTASSIUM. — CHLORE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — SOUFRE.

Des divers modes d'action que le chlore exerce sur les oxydes un seul se retrouve donc ici : c'est le déplacement. Quant à l'union du soufre avec le chlore à chaud, c'est un phénomène secondaire qui résulte de l'affinité réciproque de ces deux corps et qui ne diminue en rien l'analogie qui existe entre cette réaction et celle qui se produit avec les oxydes.

L'action du brome et de l'iode sur les sulfures est identique à celle du chlore.

5° **Action de l'oxygène.** — Par voie sèche l'oxygène donne lieu à des phénomènes divers selon la température à laquelle on opère et selon les sulfures sur lesquels on le fait agir.

Le sulfure peut-il, en absorbant de l'oxygène, former un sulfate

indécomposable par la chaleur, ou ne chauffe-t-on qu'à une température insuffisante pour en opérer la décomposition, ce sulfate prend naissance :

$$PbS + 2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = SPb''O^4$$

SULFURE DE PLOMB. — OXYGÈNE. — SULFATE DE PLOMB.

La température est-elle assez forte et le sulfate du métal dont on possède le sulfure trop peu stable pour pouvoir se former dans les conditions de l'expérience, il se produit un oxyde et il se dégage de l'anhydride sulfureux :

$$2Cu''S + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = 2Cu''O + 2SO^2$$

SULFURE DE CUIVRE. — OXYGÈNE. — OXYDE DE CUIVRE. — ANHYDRIDE SULFUREUX.

Enfin, si l'oxyde lui-même n'est pas stable à la température où l'on opère, le soufre s'élimine à l'état d'anhydride sulfureux et le corps auquel il était d'abord combiné devient libre :

$$Pt^{iv}S^2 + 2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = 2SO^2 + Pt$$

BISULFURE DE PLATINE. — OXYGÈNE. — ANHYDRIDE SULFUREUX. — PLATINE.

Par voie humide, l'oxygène a une double action, il déplace une portion du soufre et donne naissance à un oxyde. Le soufre déplacé s'unit au sulfure non décomposé et forme un polysulfure, mais cette action s'arrête bientôt et l'oxygène se portant sur le sulfure, le transforme en un mélange d'hyposulfite et d'hydrate :

$$4\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S\Big) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O\Big) + 2\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2\Big)$$

MONOSULFURE DE POTASSIUM. — OXYGÈNE. — OXYDE DE POTASSIUM. — BISULFURE DE POTASSIUM.

$$4Ba''S + 4\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2S^2BaO^3 \quad 2\left(\begin{matrix}Ba''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\Big)$$

SULFURE DE BARYUM. — OXYGÈNE. — EAU — HYPOSULFITE DE BARYTE. — HYDRATE DE BARYTE.

Toutes ces réactions présentent le parallélisme le plus parfait avec celles qui résultent de l'action du soufre sur les oxydes.

6° **Action des métaux.** — Lorsqu'on fait agir un métal sur un sulfure métallique et que ce métal a pour le soufre plus d'affinité

que celui qui est combiné à ce corps, il s'empare du soufre et l'autre métal est mis en liberté :

$$\underset{\text{SULFURE DE PLOMB.}}{Pb''S} + \underset{\text{FER.}}{Fe} = \underset{\text{SULFURE DE FER.}}{FeS} + \underset{\text{PLOMB.}}{Pb}$$

7° **Action de l'eau.** — Certains sulfures comme le sulfure de magnésium décomposent l'eau avec production d'un oxyde et d'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\text{SULFURE DE MAGNÉSIUM.}}{MgS} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{OXYDE DE MAGNÉSIUM.}}{MgO} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

D'autres sulfures peuvent se combiner à l'eau, mais à chaud l'eau est décomposée et il se forme comme dans le cas précédent un oxyde et de l'hydrogène sulfuré.

Enfin, la plupart des sulfures sont sans action sur l'eau.

8° **Action de l'acide sulfhydrique.** — L'acide sulfhydrique fait la double décomposition avec les sulfures alcalins et donne naissance à un sulfhydrate qui est une sulfobase; cette réaction est analogue à celle qui se produit lorsqu'on met en présence l'eau et un oxyde alcalin anhydre :

$$\underset{\text{SULFURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{SULFHYDRATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right)}$$

L'action de l'acide sulfhydrique sur les anhydrosulfides basiques n'a point été examinée jusqu'ici.

9° **Action des anhydrosulfides acides.** — Ils se combinent aux anhydrosulfides basiques, ou font avec eux la double décomposition et il se forme des sulfosels.

10° **Action des anhydrosulfides basiques.** — Ils se combinent aux anhydrosulfides acides ou font avec eux la double décomposition et donnent naissance à des sulfosels.

On voit que l'action des réactifs sur les sulfures présente les plus étroites analogies avec l'action des réactifs sur les oxydes. Pour mieux faire ressortir les analogies, nous mettrons en regard dans le tableau suivant, ces diverses réactions.

PARALLÈLE ENTRE LES SULFURES ET LES OXYDES

Sulfures.

ACTION DE LA CHALEUR. — Elle les réduit ou ne les attaque pas.

ACTION DU SOUFRE. — Il les persulfure ou n'a aucune action.

ACTION DE L'HYDROGÈNE. — Il les réduit :

$$M^2S + H^2 = H^2S + M^2$$

ou ne les modifie pas du tout.

ACTION DU CARBONE. — Cette action est réductrice ou nulle. L'action réductrice s'exprime par la formule générale :

$$C + 2M^2S = 2M^2 + CS^2.$$

ACTION DU CHLORE. — Il s'empare de l'élément électropositif et met le soufre en liberté, seulement l'excès de chlore s'unit au soufre déplacé.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Par voie sèche et selon le degré de stabilité des composés qui peuvent prendre naissance, il se forme : soit de l'anhydride sulfureux et un oxyde, soit de l'anhydride sulfureux et un métal, soit un sulfate; par voie humide, il se produit un mélange d'oxyde et d'hyposulfite.

ACTION DES MÉTAUX. — Les métaux les plus positifs déplacent ceux qui le sont moins.

ACTION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE. — Cet acide produit, tantôt des sulfhydrates acides, tantôt des

Oxydes.

ACTION DE LA CHALEUR. — Elles les réduit ou ne les attaque pas.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Il les peroxyde ou n'a aucune action.

ACTION DE L'HYDROGÈNE. — Il les réduit :

$$M^2O + H^2 = H^2O + M^2$$

ou ne les modifie pas du tout.

ACTION DU CARBONE. — Cette action est réductrice ou nulle. L'action réductrice s'exprime par la formule générale :

$$C + 2M^2O = 2M^2 + CO^2.$$

ACTION DU CHLORE. — Il s'empare de l'élément électropositif et met l'oxygène en liberté.

ACTION DU SOUFRE. — Par voie sèche et selon le degré de stabilité des composés qui peuvent prendre naissance, il se forme, soit de l'anhydride sulfureux et un sulfure, soit de l'anhydride sulfureux et un métal, soit un sulfate; par voie humide, il se produit un sulfure et un hyposulfite.

ACTION DES MÉTAUX. — Les métaux les plus positifs déplacent ceux qui le sont moins.

ACTION DE L'EAU. — Tantôt elle produit des hydrates acides, tantôt des hydrates basiques,

sulfhydrates basiques, tantôt des sulfhydrates indifférents, tantôt il ne produit rien.

Action des anhydrosulfides basiques. — Ils réagissent sur les anhydrosulfides acides et donnent des sulfosels.

Action des anhydrosulfides acides. — Ils réagissent sur les anhydrosulfides basiques pour former des sulfosels.

Action des acides. — Ils réagissent sur les sulfures métalliques basiques en donnant un sel et de l'hydrogène sulfuré :

$$\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

tantôt des hydrates indifférents, tantôt elle ne produit rien.

Action des anhydrides basiques. — Ils réagissent sur les anhydrides acides et donnent des sels.

Action des anhydrides acides. — Ils réagissent sur les anhydrides basiques pour former des sels.

Action des acides. — Ils réagissent sur les anhydrides basiques en donnant naissance à de l'eau et à un sel.

$$\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

GÉNÉRALITÉS SUR LES CHLORURES

Préparation. — On peut obtenir les chlorures :

1° En brûlant dans le chlore les éléments que l'on veut combiner à ce métalloïde. On peut préparer de cette manière les chlorures de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, de soufre, d'étain, de cuivre, de fer.., etc.;

2° En faisant passer un courant de chlore sur les oxydes anhydres, l'oxygène est alors déplacé. On applique cette méthode à la préparation des chlorures de nickel et de cobalt :

$$\underset{\text{OXYDE DE COBALT.}}{2Co\Theta} + \underset{\text{CHLORE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{CHLORURE DE COBALT.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Co\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}}$$

3° En faisant agir l'acide chlorhydrique sur les métaux :

$$\underset{\text{MÉTAL MONOATOMIQUE.}}{\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{CHLORURE MÉTALLIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

4° En soumettant à l'action de l'eau régale les éléments que l'on veut chlorurer;

5° En faisant agir l'acide chlorhydrique sur les oxydes. Il se forme de l'eau dans la réaction :

$$M^2\text{O} + 2\left(\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}\Bigg) = 2\left(\begin{matrix}M \\ Cl\end{matrix}\right\}\Bigg) + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\text{O}$$

OXYDE MÉTALLIQUE — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE MÉTALLIQUE. — EAU.

6° En chauffant un corps simple avec le chlorure d'un autre corps simple moins avide de chlore que lui. On obtient, par exemple, du chlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine avec du bichlorure de mercure :

$$3HgCl^2 + \left.\begin{matrix}Sb \\ Sb\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}Sb \\ Cl^3\end{matrix}\right\}\Bigg) + 3Hg$$

BICHLORURE DE MERCURE. — ANTIMOINE. — CHLORURE D'ANTIMOINE. — MERCURE.

Classification. — Partant de ce fait que certains chlorures se combinent entre eux en formant des chlorures doubles, quelques chimistes, qui n'admettent pas la théorie atomique, ont assimilé cette réaction à la combinaison des anhydrides basiques oxygénés avec les anhydrides acides. Ils ont, par suite, appliqué aux chlorures la même classification qu'aux oxydes, et admis l'existence de chlorures acides, basiques, indifférents et salins.

Les idées nouvelles sont contraires à cette manière de voir : le chlore monoatomique ne saurait donner des réactions analogues à celles que donne l'oxygène biatomique. Les chlorures doubles ne sont pas de vraies combinaisons atomiques. On ne peut les expliquer qu'en les considérant comme des combinaisons moléculaires analogues aux composés qui renferment de l'eau de cristallisation. Considérés comme des composés atomiques, leur existence ne rentrerait plus dans les lois générales de l'atomicité des éléments, ou tout au moins elle nous obligerait à considérer l'atomicité d'un grand nombre d'éléments comme beaucoup plus élevée qu'on ne le suppose.

La classification des chlorures que l'on trouve sur presque tous les ouvrages élémentaires ne peut donc plus être conservée ; nous y substituerons celle qu'a proposée Gerhardt et qui consiste à ranger

les chlorures en deux classes : celle des *chlorures négatifs* et celle des *chlorures positifs*.

Les chlorures négatifs sont ceux qui, en perdant leur chlore et en prenant, en échange de chaque atome de ce métalloïde, le résidu $H\Theta$, donnent naissance à des acides.

Les chlorures positifs sont ceux qui, par une substitution analogue, produisent des bases.

Ainsi, le protochlorure de phosphore PCl^3 peut perdre ses trois atomes de chlore et prendre en échange trois molécules du groupe $H\Theta$; il se transforme alors en acide phosphoreux $P\left\{\begin{matrix} H\Theta \\ H\Theta \\ H\Theta \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} P \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3$.

C'est un chlorure négatif.

Le perchlorure de fer donne, au contraire, une base lorsqu'on remplace ses 6 atomes de chlore par 6 fois le résidu $H\Theta$. C'est un chlorure positif.

Caractères distinctifs des chlorures. — Tous les chlorures sont solubles dans l'eau à l'exception des chlorures d'argent et de mercure au minimum qui ne s'y dissolvent pas du tout, du chlorure de plomb qui s'y dissout à peine à froid, et du sous-chlorure de cuivre, qui s'y dissout peu.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles sont précipités en blanc par l'azotate d'argent. Le précipité est caillebotté, se rassemble facilement et noircit à la lumière. Il est soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude, les acides ne le dissolvent pas.

L'azotate de mercure au minimum produit dans la solution des chlorures un précipité blanc de sous-chlorure de mercure ; l'ammoniaque ne dissout pas le précipité, mais le transforme en sous-oxyde de mercure de couleur noire.

Les chlorures chauffés avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse donnent un liquide rouge qui n'est autre que le chlorure de chromyle $Cr\Theta^2Cl^2$. Ce liquide, saturé par l'ammoniaque, reste coloré en jaune par suite de la formation du chromate d'ammoniaque.

GÉNÉRALITÉS SUR LES BROMURES, LES IODURES ET LES FLUORURES

Tous les développements que nous avons donnés à l'occasion de la préparation, des propriétés et de la classification des chlorures s'applique également à ces trois genres salins, il ne nous reste à indiquer ici que les caractères distinctifs de chacun d'eux.

Bromures. — A l'exception des bromures d'argent et de mercure au minimum qui sont insolubles, du bromure de plomb et du sous-bromure de cuivre, qui se dissolvent à peine, tous les bromures sont solubles dans l'eau.

L'acide bromhydrique et les bromures solubles donnent, avec l'azotate d'argent un précipité blanc jaunâtre caillebotté de bromure d'argent, qui noircit promptement à la lumière. Ce précipité se dissout dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude, sa solubilité dans l'ammoniaque est moindre que celle du chlorure.

Si l'on verse de l'eau chlorée dans la solution d'un bromure, le brome est mis en liberté; en agitant la liqueur avec de l'éther, celui-ci dissout le brome et vient se rassembler par le repos en une couche brune qui nage à la surface du liquide.

En chauffant un bromure avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, on donne lieu à un dégagement de brome facilement reconnaissable à l'odeur et à la couleur.

Iodures. — Le nombre des iodures insolubles est bien supérieur à celui des chlorures et des bromures qui jouissent de la même propriété.

Les iodures solubles et l'acide iodhydrique donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent. Ce précipité est très-peu soluble dans l'ammoniaque, mais se dissout facilement dans la solution du cyanure de potassium ou de l'hyposulfite de soude.

Les iodures donnent en présence du sulfate de cuivre un précipité de sous-iodure de cuivre soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium, en même temps une certaine quantité d'iode devient libre selon l'équation :

$$2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ Cu''\end{matrix}\right\} O^2\Big) + 4\left(\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\} O^2\Big)$$

SULFATE DE CUIVRE. — IODURE DE POTASSIUM. — SULFATE DE POTASSE.

$$+ \left.\begin{matrix}Cu^{2''}\\ I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}$$

SOUS-IODURE DE CUIVRE. — IODE.

L'azotate de palladium détermine dans la solution des iodures la formation d'un précipité noir.

Lorsqu'on verse de l'empois d'amidon dans la dissolution d'un iodure, et que l'on ajoute ensuite quelques gouttes d'eau chlorée pour mettre l'iode en liberté, l'amidon prend une belle teinte bleue caractéristique. Si l'on ajoutait trop de chlore, l'iode passerait à l'état d'acide iodique et la coloration bleue disparaîtrait. On pourrait alors la faire reparaître en faisant dégager un peu d'hydrogène dans la liqueur au moyen du zinc et de l'acide sulfurique.

Si l'on agite la dissolution d'un iodure avec du sulfure de carbone, après avoir mis l'iode en liberté au moyen de l'eau de chlore, le sulfure de carbone se colore en violet.

Les iodures produisent un précipité rouge dans les solutions des sels de mercure au maximum. Ce précipité est soluble dans un excès de l'un ou de l'autre des deux précipitants.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, les iodures dégagent de belles vapeurs violettes d'iode.

Fluorures. — Les fluorures solubles et l'acide fluorhydrique produisent, dans la dissolution des sels de baryte, un précipité blanc de fluorure de baryum, qui se dissout lorsqu'on additionne la liqueur de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique.

L'azotate de chaux donne un précipité insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'acide azotique.

Lorsqu'on chauffe un fluorure avec de l'acide sulfurique concentré et de la silice, il se dégage du gaz fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, donne un précipité de silice gélatineuse.

Un fluorure soumis à l'action de l'acide sulfurique bouillant dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre.

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Aux débuts de la chimie, on savait détruire et reconstituer la plupart des composés minéraux jusqu'alors connus; il n'en était plus de même lorsqu'il s'agissait des principes extraits des corps vivants. Ici, on reconnaissait encore des combinaisons définies (principes immédiats), mais on ne pouvait les produire synthétiquement à l'aide des éléments. On crut que la vie était nécessaire à leur formation, et on les considéra comme absolument distincts des composés minéraux. De là la distinction de la chimie en chimie minérale et chimie organique.

A mesure, cependant, que la science progressa, on reconnut que la plus parfaite identité régnait entre les réactions de la chimie organique et celles de la chimie minérale. On put, en introduisant des éléments nouveaux dans les composés organiques, en agissant sur ces derniers par oxydation, réduction, substitution, etc., obtenir des corps dont on ne trouvait aucune trace dans les êtres vivants. Plus tard encore, on obtint un des principes de l'urine, l'urée à l'aide des cyanates et des sels ammoniacaux, qui tous deux peuvent être préparés au moyen des éléments. La barrière qui séparait les deux chimies était franchie. On pouvait concevoir l'espérance de préparer un jour synthétiquement tous les produits organiques. Cette espérance a été en grande partie réalisée par les remarquables travaux de MM. Kolbe, Berthelot, Wurtz, Kekulé, Cannizzaro, Perkins, Duppa, Marxwell Simpson, Harnitzky, Lippmann..., etc. Il n'y a donc plus aujourd'hui deux chimies distinctes; il n'y a plus qu'une seule chimie, dans laquelle rentre l'étude des composés dits organiques.

En réalité, la chimie dite organique n'est autre que cette partie

de la chimie qui étudie la série des composés du carbone. En bonne règle, nous aurions dû étudier cette série après le carbone, comme nous avons étudié celle des combinaisons fournies par les autres éléments après chacun d'eux.

Toutefois, nous nous sommes écartés ici de la voie logique pour rentrer dans les errements du passé; la raison en est simple :

Le carbone entre dans un nombre de composés tellement grand que leur étude demande au moins autant d'espace que celle des composés formés par tous les autres éléments réunis. De plus, les combinaisons dans lesquelles entre le carbone atteignent souvent à un grand degré de complication. On y rencontre des radicaux qui font tantôt fonction de métaux, tantôt fonction de métalloïdes. En un mot, la série des composés carbonés est presque impossible à comprendre si l'on n'a au préalable étudié tous les autres corps simples et les composés qu'ils forment.

Faire rentrer la chimie organique dans la chimie minérale conviendrait donc à un livre uniquement destiné à ceux qui savent, mais cela ne peut convenir dans un ouvrage qui s'adresse à tous.

Nous avons donc conservé la division de la chimie en minérale et organique, en nous bornant à montrer que cette division est tout artificielle et faite seulement pour les besoins de l'étude, mais qu'elle ne répond à rien de réel.

Avant d'entrer en matière, nous devons toutefois établir une distinction très-importante. On ne saurait confondre les corps organiques avec les corps organisés. Les corps organiques, quelle que soit leur origine, sont comme nous venons de le dire, des corps qui jouissent de toutes les propriétés des combinaisons définies. Solides, ils cristallisent; liquides, ils présentent un point d'ébullition constant; ils ne se distinguent en aucune manière des composés minéraux.

Les corps organisés, au contraire, sont toujours constitués par le mélange d'un grand nombre de composés. Ils ne présentent jamais de structure cristalline, mais bien une structure fibreuse ou cellulaire. Ils ne peuvent point changer d'état sans se détruire. Enfin, tous sont ou ont été doués de vie. Ce sont des organes ou des portions d'organes, dont le chimiste ne réalisera jamais la synthèse, quelque parfaits que soient ses moyens d'action.

L'étude des corps organisés n'appartient pas au domaine de la

chimie, mais bien à celui de la physiologie. Si, en ce point, la physiologie se rapproche de la chimie, c'est uniquement pour lui emprunter des lumières comme la chimie elle-même en emprunte à la physique, et la physique aux mathématiques, sans cesser d'être chacunes des sciences distinctes. C'est uniquement parce que cette distinction n'a point encore pénétré partout que l'on trouve dans presque tous les traités de chimie des articles consacrés au sang, aux muscles, etc., articles qui ne devraient figurer que dans les traités de physiologie.

ANALYSE ORGANIQUE.

L'analyse organique peut se poser deux problèmes à résoudre. Ou bien, un mélange de divers corps organiques étant donnés, elle cherche à les séparer les uns des autres sans les altérer. C'est alors l'analyse immédiate ; ou bien, un composé défini étant obtenu pur, elle a pour but de déterminer la nature et la quantité des éléments qui entrent dans sa composition. C'est alors l'analyse élémentaire.

Analyse immédiate. — On peut avoir un mélange de substances solides et fixes, de substances liquides volatiles ou non, de substances solides volatiles et de gaz.

Si les solides et les gaz ne se dissolvent point dans les liquides, on opérera d'abord la séparation mécanique de ces corps pour appliquer ensuite à chaque espèce les méthodes de séparation appropriées.

Si, au contraire, les substances solides et les gaz sont dissous dans les liquides, on devra d'abord soumettre la masse à la distillation. Sous l'influence de la chaleur, on éliminera d'abord les gaz, que l'on recueillera sur le mercure ; puis le liquide passera à la distillation, et, enfin, la matière fixe restera dans le vase distillatoire.

Si le mélange renferme un corps solide volatil, celui-ci passera à la distillation en même temps que les liquides, et devra être ensuite séparé de ces derniers par les procédés qui permettent d'extraire d'un liquide donné les divers principes définis qu'il renferme.

Enfin, si l'on avait un mélange de substances solides et liquides qui ne fussent volatiles ni les unes ni les autres, on devrait leur

appliquer une méthode d'analyse commune. Il ne faut pas se dissimuler d'ailleurs que, dans ce dernier cas, la séparation des divers composés définis que contient le mélange est chose toujours fort difficile et quelquefois impossible.

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps solides. — On fait d'abord agir successivement sur la matière les différents dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme. Ces liquides dissolvent chacun certaines substances et en laissent d'autres comme résidu; ils ont, de plus, l'avantage de n'en altérer aucune.

Lorsqu'on a ainsi divisé la matière en un certain nombre de parties distinctes, on soumet de nouveau chacune de ces parties à l'action des différents dissolvants neutres. Ainsi le résidu de la dissolution aqueuse sera soumis à l'action de l'alcool, de l'éther, etc. On ne s'arrête dans ces diverses opérations que lorsqu'on reconnaît que les divers produits obtenus ont tous une composition définie. (Nous verrons plus loin à quels caractères la pureté d'un composé peut être reconnue.)

Souvent, bien que solubles à différents degrés, dans les divers liquides neutres, les substances qui constituent un mélange sont toutes solubles ou toutes insolubles dans chacun d'eux pris isolément. On a alors recours à la dissolution fractionnée ou à la cristallisation fractionnée.

La dissolution fractionnée consiste dans l'action successive de quantités d'un même liquide dont chacune soit insuffisante pour dissoudre en totalité la masse soumise à son action. Il arrive alors que les substances les plus solubles s'accumulent dans les premières solutions et les parties les moins solubles dans les dernières. En évaporant les solutions et soumettant de nouveau les résidus à des traitements semblables on finit par séparer les divers principes que le mélange renfermait. Pour fixer les idées, supposons un mélange de deux corps A et B. Supposons de plus que 100 gr. d'eau puissent dissoudre 50 gr. de A et 25 gr. de B. Enfin, admettons que A et B se trouvent mélangés par parties égales. Voyons maintenant ce qui arriverait si l'on faisait agir des poids successifs d'eau égaux à 50 gr. jusqu'à la disparition des 200 gr. de matière.

Chaque 50 gr. d'eau dissoudront 25 gr. de A et 12gr,50 de B. Si bien

qu'après avoir renouvelé 4 fois le liquide on aura éliminé la totalité du corps A, tandis qu'il restera 50 gr. de B à l'état de pureté.

On peut aussi évaporer la solution d'un mélange de corps solides et séparer les cristaux au fur et à mesure qu'ils se produisent. Les matières les moins solubles cristallisent au début et les plus solubles à la fin. En réitérant un grand nombre de fois ces cristallisations on arrive à effectuer la séparation désirée; il est très-utile dans ce cas d'examiner avec soin les divers dépôts cristallins. Lorsque les cristaux obtenus paraissent homogènes, on a lieu de supposer la substance pure.

Lorsque tous les dissolvants neutres laissent un résidu insoluble, on fait agir sur celui-ci : 1° les acides minéraux dilués, puis les bases. On transforme ainsi les acides et les bases organiques en sels solubles dans l'eau; en appliquant ensuite à ces sels les méthodes des dissolutions ou des cristallisations fractionnées et en en séparant les acides ou les bases, on obtient ces derniers corps à l'état de pureté.

Lorsque les acides ou les bases dont les éléments se trouvent ainsi en dissolution peuvent être précipités par des réactifs appropriés, on réussit à en faire l'analyse immédiate en opérant la précipitation par des quantités de réactifs successives et insuffisantes chacune pour tout précipiter; les sels les moins stables sont précipités les premiers, ceux qui sont plus stables le sont ensuite. En appliquant cette méthode aux sels de l'acide margarique et répétant une quarantaine de fois ces précipitations fractionnées, M. Heintz est parvenu à montrer que ce corps n'est point un principe défini, mais bien un mélange de deux autres acides.

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps liquides. — Comme les liquides ne se mêlent pas toujours entre eux en toutes proportions, on pourrait souvent leur appliquer la méthode des dissolutions fractionnées, c'est même la seule à laquelle on puisse avoir recours si le liquide n'est pas volatil. Toutefois, comme ici on ne peut s'aider de la forme cristalline pour juger de la pureté des substances, ce procédé présente de grandes difficultés.

Lorsque les liquides distillent sans décomposition, on a recours à la méthode des distillations fractionnées. Cette méthode repose sur ce fait que tous les liquides purs ont un point d'ébullition constant, tandis que les mélanges de divers liquides commencent

à bouillir à une température qui s'élève ensuite à mesure que la distillation s'opère. En recueillant à part les produits qui ont distillé entre des limites de température rapprochées et soumettant ces derniers de nouveau à la distillation fractionnée, on parvient souvent à séparer les uns des autres des liquides dont les points d'ébullition sont différents. Cette méthode, pour être employée avec succès, exige que les liquides mélangés aient des points d'ébullition distants d'une trentaine de degrés au moins et que le chimiste puisse disposer d'une assez grande quantité de mélange.

Il arrive parfois que deux liquides mélangés, bien que ne réagissant pas chimiquement, exercent cependant l'un sur l'autre une action physique qui s'oppose à leur séparation par distillation fractionnée. Le mélange présente alors un point d'ébullition constant.

Les composés organiques commençant ordinairement à se décomposer vers 400°, on ne peut guère espérer appliquer la distillation fractionnée à des liquides qui bouillent au-dessus de cette température. On peut toutefois étendre le champs de cette opération en distillant sous une basse pression, parce qu'on abaisse ainsi notablement le point d'ébullition des liquides.

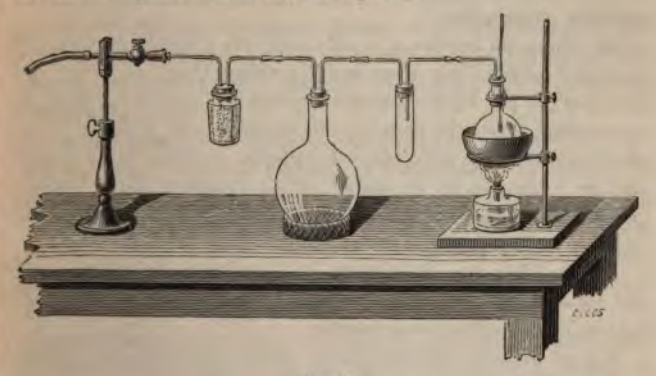


Fig. 25.

La distillation fractionnée dans le vide s'opère dans l'appareil représenté figure 25.

Le liquide à distiller est placé dans un ballon à parois résistantes dont le goulot est hermétiquement fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. L'un de ces trous porte un

thermomètre, dans l'autre s'engage un tube abducteur. Ce tube est uni, à l'aide d'un caoutchouc très-serré, à un tube semblable qui conduit les vapeurs dans un tube de verre épais servant de récipient. Ce récipient est également fermé par un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures. Un tube de dégagement engagé dans une de ces ouvertures est mis en communication au moyen d'un caoutchouc et d'un autre tube de verre avec un grand ballon. Après ce ballon on place un flacon rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de potasse caustique. Le tube qui amène les gaz plonge jusqu'au fond de ce flacon afin que les vapeurs acides ou les produits chlorés qui se dégagent quelquefois pendant la distillation soient absorbés et n'altèrent pas la machine.

Le tube abducteur qui donne issue aux gaz de ce dernier flacon est uni à l'aide d'un bon bouchon à une tubulure en laiton à laquelle est mastiqué un long tube de caoutchouc. Ce tube renferme dans son intérieur un fil de cuivre roulé en spirale afin que ses parois ne s'affaissent pas sous l'influence de la pression atmosphérique pendant qu'on fait le vide. Enfin le tube de caoutchouc se termine par un robinet de laiton auquel il est mastiqué et qui se visse sur la machine pneumatique.

Le ballon qui renferme la substance est généralement chauffé au bain d'huile à l'aide d'une lampe à alcool. Quant au second ballon, il n'est pas rigoureusement nécessaire, mais il est utile. En augmentant la capacité dans laquelle on fait le vide, il sert à rendre moins sensibles les différences de pression résultant de la rentrée de l'air à laquelle on ne saurait jamais s'opposer d'une manière absolue. On doit, du reste, pomper de temps à autre pendant toute la durée de l'opération, afin de maintenir la pression constante.

A la méthode des distillations fractionnées on doit ajouter celle des saturations fractionnées qui peut rendre de vrais services lorsque le liquide est acide ou basique.

Si à un mélange de deux acides volatils on ajoute une quantité de base insuffisante pour tout saturer, l'acide le plus énergique se sature le premier. Si l'on emploie plus de base qu'il n'en faut pour le saturer complétement une portion du deuxième acide se sature aussi et quand on soumet le mélange à la distillation la partie non saturée du deuxième acide distille seule et se trouve ainsi isolée à l'état de pureté.

Si, au contraire, on emploie moins de base qu'il n'en faut pour saturer l'acide le plus énergique une partie seulement de ce dernier se sature, mais il n'entre pas en combinaison la plus petite quantité de l'autre. En distillant on recueille un mélange des deux acides et il reste dans le vase distillatoire un sel parfaitement pur de l'acide le plus énergique.

On voit qu'une seule opération donne l'un des produits à l'état de pureté et qu'avec deux opérations successives on peut les isoler l'un et l'autre. Il suffit en effet pour cela de soumettre le mélange qui reste après la première saturation fractionnée à une saturation fractionnée nouvelle.

Ce procédé d'analyse immédiate peut encore être appliqué aux alcaloïdes volatils; il suffit alors d'opérer avec un acide au lieu d'opérer avec une base.

Séparation des gaz. — Nous ne pouvons entrer dans le détail des procédés qui servent à faire l'analyse immédiate des gaz, nous dirons cependant qu'on ne peut plus guère ici faire usage de moyens physiques et que c'est surtout en absorbant les divers gaz par des réactifs appropriés qu'on parvient à les séparer.

Le protochlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque, l'acide sulfurique de Saxe, la potasse, le brome, le sulfate de fer au minimum, le permanganate de potasse, le phosphore sont les réactifs les plus usités.

Le protochlorure de cuivre ammoniacal absorbe l'oxygène, qu'il ne perd plus, l'oxyde de carbone, qu'il abandonne de nouveau par l'ébullition; et certains carbures d'hydrogène comme l'acétylène ou l'allylène. Il forme avec ces derniers des composés solides insolubles, qu'on peut séparer par le filtre et d'où le gaz primitif se dégage ensuite à l'état de liberté sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique de Saxe et le brome absorbent certains hydrogènes carbonés. Avec le brome, ceux-ci forment des produits liquides que l'on peut séparer par la méthode des distillations fractionnées.

La potasse absorbe l'anhydride carbonique, le sulfate de fer et le permanganate de potasse absorbent le bioxyde d'azote et le phosphore absorbe l'oxygène.

Caractères qui servent a déterminer si une matière organique peut

ÊTRE ENVISAGÉE COMME UNE ESPÈCE. — Quand la substance est solide, on reconnait sa pureté aux caractères suivants :

1° Si elle est susceptible de fondre, la température reste constante pendant tout le temps que dure la fusion;

2° Si elle cristallise, ses cristaux sont tous parfaitement homogènes ;

3° Lorsqu'on la soumet à l'action de divers dissolvants, ou elle refuse de se dissoudre ou elle se dissout en totalité, pourvu que l'on emploie une quantité suffisante de liquide ;

4° Lorsqu'on la divise en plusieurs parties à l'aide des dissolutions fractionnées, les poids des divers résidus provenant de l'évaporation de quantités égales du dissolvant sont égaux; de plus, ces divers résidus présentent les mêmes caractères physiques, et l'analyse élémentaire leur assigne la même composition.

Quand la substance est liquide, elle présente un point d'ébullition constant ; toutefois, comme nous l'avons dit plus haut, la constance du point d'ébullition ne suffit pas pour que l'on puisse affirmer qu'une substance constitue une espèce définie, puisque certains mélanges jouissent de cette propriété, il faut que cette constance existe sous toutes les pressions. En effet, on observe que le rapport entre les tensions des vapeurs de deux liquides change avec la température. Comme en abaissant la pression on abaisse par cela même la température d'ébullition, le rapport entre les forces élastiques des vapeurs des liquides mélangés change et avec lui les quantités de chacun d'eux qui distillent. On peut, par suite, séparer par la distillation dans le vide des liquides qui, à la pression normale, forment un mélange dont le point d'ébullition est constant.

Analyse élémentaire. — L'analyse élémentaire a pour objet de déterminer les proportions des divers éléments simples qui entrent dans la composition d'un corps organique. Tous les composés organiques contenant du carbone et presque tous de l'hydrogène, le dosage de ces deux corps ou tout au moins de l'un d'eux est toujours nécessaire. En outre, on a souvent à doser le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le soufre et les métaux, nous passerons successivement en revue ces divers dosages.

1° DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE. — Ce dosage est fondé sur la propriété que possèdent soit le chromate de plomb, soit l'oxyde

de cuivre de brûler les substances organiques en se désoxydant eux-mêmes. Dans cette combustion, l'hydrogène de la substance organique passe à l'état d'eau et le carbone à l'état d'anhydride carbonique. On recueille ces corps dans des appareils préalablement tarés et l'on en détermine le poids, duquel on déduit celui du carbone et de l'hydrogène.

Cette analyse exige des précautions assez minutieuses. On doit commencer par chauffer l'oxyde de cuivre au rouge, afin de détruire les poussières organiques qui pourraient s'y être déposées, et d'en éliminer l'eau hygrométrique, puis pendant qu'il est encore chaud, on l'enferme dans un vase bien propre et bien sec que l'on bouche hermétiquement et dans lequel il peut se refroidir sans absorber l'humidité. Généralement, on agite d'abord deux ou trois fois ce vase avec de l'oxyde de cuivre chaud que l'on rejette ensuite et ce n'est qu'après ces opérations préliminaires qu'on le remplit. Ce lavage à l'oxyde de cuivre a pour but de dessécher complétement le vase et d'en chasser toutes les poussières.

D'autre part, on prend un tube de verre peu fusible, de $0^m,65$ de longueur, et de 1 centimètre et demi de diamètre environ. On donne à ce tube la forme représentée dans la figure 26, en l'étirant à l'une de ses extrémités. Ce tube doit être essuyé intérieurement avec du papier joseph, puis lavé avec de l'oxyde de cuivre chaud, puis enfin bouché avec soin jusqu'au moment de l'analyse.

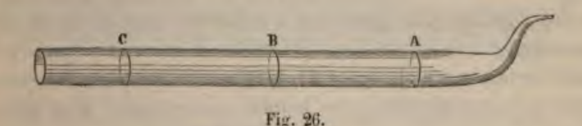


Fig. 26.

D'un autre côté, on prépare la substance à analyser. Si celle-ci est solide, on la pulvérise et on la dessèche dans une petite étuve chauffée à 100°, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de perte de poids dans deux pesées successives. On en remplit alors un petit tube de verre bien sec que l'on bouche et que l'on pèse exactement.

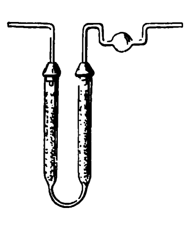
Cela fait, on verse dans le grand tube à analyse une certaine quantité d'oxyde de cuivre, jusqu'en A par exemple, puis, débouchant le petit tube qui renferme la substance, on fait tomber cette dernière dans le grand tube. On ajoute de nouveau de l'oxyde de cuivre

et, à l'aide d'une longue tringle de cuivre, dont la partie inférieure est contournée en spirale, on mêle la substance avec cet oxyde, de façon que le mélange occupe à peu près l'espace compris sur le dessin entre A et B ; enfin, depuis B jusqu'en C, on remplit le tube d'oxyde de cuivre pur, après quoi on le bouche hermétiquement.

On pèse ensuite le petit tube qui contenait d'abord la substance. En défalquant son poids de celui qu'il avait lorsqu'il était plein, on trouve le poids de la matière à analyser.

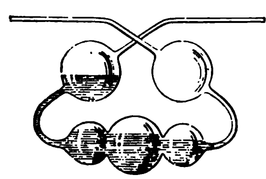
Puis on entoure le tube à analyse d'une feuille de clinquant, afin que la chaleur ne le déforme pas trop, et, à sa partie antérieure, on le ferme par un bon bouchon, à l'aide duquel on le met en communication avec les appareils condensateurs destinés à absorber l'eau et l'anhydride carbonique.

L'appareil destiné à absorber l'eau se compose d'un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, ou de chlorure de calcium desséché, ou de l'une de ces substances dans une branche et de l'autre, dans l'autre branche. Pour que ce tube serve plusieurs fois, au lieu de placer en haut de chaque branche un simple tube recourbé destiné à amener et à emmener les gaz, on y adapte d'un côté un tube dans lequel est soufflée une petite boule. La plus grande partie de l'eau se condense alors dans la boule, dont on peut l'expulser à la fin de l'analyse, et les corps desséchants conservent leur puissance. L'appareil prend ainsi la forme indiquée dans la figure 27. L'extrémité qui porte la boule est mise en communication avec le tube à analyse par l'intermédiaire d'un bouchon.


Fig. 27.

L'appareil qui est destiné à absorber l'anhydride carbonique se compose de deux tubes.

Le premier, nommé tube de Liebig, a la forme représentée dans la fig. 28; il renferme une solution très-concentrée de potasse caustique. Le second est un simple tube en U, dont l'une des branches est pleine de pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse caustique, tandis


Fig. 28.

que la seconde branche renferme de la potasse caustique en morceaux. Ce tube doit toujours être placé de telle manière que le gaz traverse la pierre ponce avant de passer sur la potasse en morceaux ; il a pour effet d'arrêter la faible quantité d'anhydride carbonique qui aurait échappé au tube de Liebig et la vapeur d'eau que le courant gazeux pourrait avoir enlevée à la solution de potasse et qui tendrait à diminuer le poids de l'appareil.

Le tube de Liebig est uni à l'appareil à eau et au tube à potasse à l'aide de caoutchoucs.

L'appareil complet prend alors la forme représentée dans notre dessin (*fig.* 29).

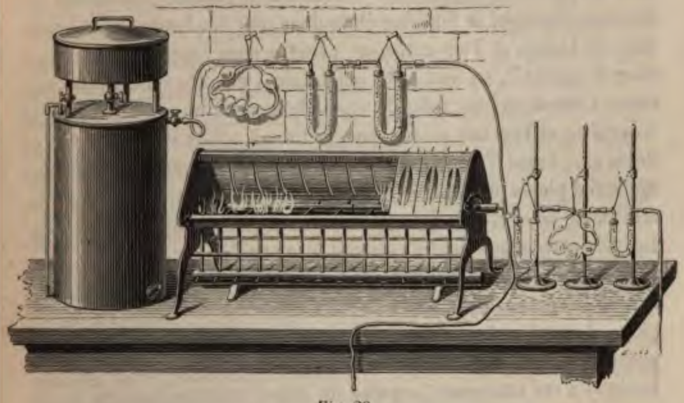


Fig. 29.

Avant de commencer l'analyse, on chauffe légèrement celles des boules du tube de Liebig qui communique librement avec l'intérieur de l'appareil, de manière à en expulser une certaine quantité d'air, puis on la laisse refroidir. Le vide se fait dans cette boule et il s'y élève une colonne liquide. Le niveau du liquide dans les deux boules se trouvant dès lors différent, on attend quelques minutes. Si l'appareil perd par quelques points, l'air extérieur y pénètre, la pression interne redevient égale à la pression atmosphérique et le liquide reprend dans les deux boules son niveau primitif. Si, au contraire, l'appareil est hermétiquement bouché, la différence de niveau persiste.

Lorsqu'on s'est assuré que l'appareil ne perd point, on chauffe fortement, soit avec la flamme du gaz, soit avec du charbon, toute la portion du tube qui renferme l'oxyde de cuivre pur. Quand cette première portion est rouge, on chauffe l'extrémité postérieure, et petit à petit on approche le feu jusqu'à ce que l'on arrive au mélange de l'oxyde de cuivre avec la substance. La combustion commence alors et l'on voit se dégager des bulles de gaz dans le tube de Liebig. Lorsque les bulles deviennent trop rares, on avance de nouveau le feu et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le tube soit chauffé dans toute sa longueur. Quand la combustion est terminée, l'anhydride carbonique cesse de se dégager et celui qui remplit le tube est absorbé en partie par la solution de potasse, la pression intérieure diminue, le liquide s'élève dans une des boules latérales du tube de Liebig, et l'air extérieur pénètre dans l'appareil. On rompt alors la pointe P, on met cette pointe ainsi ouverte en communication à l'aide d'un long tube de caoutchouc avec un gazomètre plein d'oxygène et l'on fait passer dans le tube à combustion un courant de ce gaz. Avant d'arriver dans le tube, l'oxygène doit traverser des appareils pleins de potasse caustique et de chlorure de calcium, afin de se débarrasser des vapeurs d'eau qu'il renferme et de l'anhydride carbonique dont il pourrait être souillé.

L'oxygène chasse l'anhydride carbonique qui remplit le tube et achève la combustion dans le cas où celle-ci a été incomplète; de plus, il ramène le cuivre à l'état de protoxyde et le rend ainsi propre à une nouvelle opération. On est averti que l'anhydride carbonique a été totalement expulsé du tube à analyse, lorsque le gaz qui se dégage à l'extrémité T de l'appareil rallume une allumette qui présente encore quelques points en ignition.

On arrête alors le courant gazeux, on démonte l'appareil et l'on fait passer dans les divers tubes condensateurs un courant d'air, en aspirant avec la bouche à l'aide d'un tube de caoutchouc. Cette opération a pour objet d'éliminer l'oxygène qui, à cause de sa densité supérieure à celle de l'air, donnerait un excès de poids dans les pesées.

Enfin, on pèse le tube en U plein de chlorure de calcium seul et les deux autres tubes ensemble : l'excès de ces poids sur ceux des mêmes appareils avant l'expérience donne le poids de l'anhydride carbonique et de l'eau qui se sont formés, soit P et P' ces

poids ; sachant que 11 parties d'anhydride carbonique renferment 3 parties de carbone et que 9 parties d'eau contiennent 1 d'hydrogène, on pose les proportions :

$$11 : 3 :: P : x, \text{ d'où } x = \frac{3P}{11}.$$

$$9 : 1 :: P' : x, \text{ d'où } x = \frac{P'}{9}.$$

Enfin, par deux autres proportions, on rapporte à 100 parties de matière la composition trouvée.

Lorsque, au lieu de faire usage de l'oxyde de cuivre on se sert de chromate de plomb, celui-ci doit être préalablement fondu et pulvérisé. Du reste l'analyse s'exécute de la même manière.

Si la substance à analyser est liquide, on la renferme dans une petite ampoule de verre (*fig.* 30) à cet effet, on chauffe légèrement l'ampoule dans la partie la plus large et l'on renverse dans le liquide le tube effilé qui la termine; le liquide monte par aspiration. Lorsqu'on juge qu'il en est entré une quantité suffisante, on renverse de nouveau l'ampoule et l'on en ferme à la lampe la partie effilée. Si l'on a eu soin de peser l'ampoule vide, il suffit de la peser pleine pour connaître par différence le poids du liquide qu'elle contient.

Fig. 30

On remplit le tube à analyse comme s'il s'agissait d'une substance solide ; seulement, au lieu de verser la substance solide comme il a été dit, on y jette l'ampoule après en avoir cassé la pointe, et l'on achève de le remplir avec de l'oxyde de cuivre pur.

Si le liquide est peu volatil, on peut craindre qu'il ne se décompose en partie et qu'une petite quantité de charbon non brûlé ne reste dans l'ampoule. Pour obvier à cet inconvénient, on met dans le tube un morceau de verre et l'on jette l'ampoule avec assez de force pour qu'elle se brise en tombant, le liquide se mêle alors intimement à l'oxyde de cuivre et toute perte de carbone est par cela même impossible.

Si la substance était chlorée, bromée, iodée ou sulfurée, et qu'on l'analysât au moyen de l'oxyde de cuivre, il faudrait placer en avant de cet oxyde une petite colonne de chromate de plomb, sinon il se produirait, soit des chlorures, bromures et iodures de cuivre volatils

qui s'ajouteraient à l'eau dans la pesée, soit de l'anhydride sulfureux qui s'ajouterait à l'anhydride carbonique. Le chromate de plomb transformant ces divers corps en chlorure, bromure, iodure ou sulfate de plomb, et ces derniers sels n'étant pas volatils, on n'a plus à craindre cet accident.

Lorsque la substance est azotée, il se forme, pendant la combustion, du bioxyde d'azote. Ce gaz, au contact de l'oxygène, se transforme en hypoazotide, et ce dernier corps se dépose, soit dans le tube destiné à recueillir l'eau, à l'état d'acide azotique, soit dans le tube de Liebig, à l'état d'azotate et d'azotite alcalins, et l'analyse se trouve faussée. On remédie à cette cause d'erreur en plaçant en avant de l'oxyde de cuivre une colonne de cuivre métallique que l'on chauffe au rouge. Ce métal absorbe l'oxygène du bioxyde d'azote. Ce gaz se trouve ainsi ramené à l'état d'azote, qui ne peut nuire en aucune façon.

M. Piria a introduit une modification dans l'appareil que nous venons de décrire. Le tube à analyse dont il se sert est ouvert à ses deux extrémités et divisé en deux parties par un tampon d'amianthe. La partie antérieure, pleine d'oxyde de cuivre, est maintenue au rouge. Dans la partie postérieure, on place une petite nacelle qui renferme la substance à analyser. On chauffe la partie du tube où est placée la nacelle, après y avoir établi un courant d'oxygène. A la fin de l'opération le tube doit, comme à l'ordinaire, être chauffé dans toute son étendue. La substance brûle à la fois sous l'influence du courant d'oxygène et de l'oxyde de cuivre.

M. Piria conseille en outre de terminer l'appareil par un flacon aspirateur qui rende la pression intérieure plus faible que la pression atmosphérique. On n'a pas à craindre alors que l'anhydride carbonique s'infiltre entre les pores du bouchon. C'est, au contraire, l'air atmosphérique qui tend à produire cet effet.

Afin de montrer l'utilité de cette précaution, M. Piria a fait voir que dans les analyses ordinaires une portion de l'anhydride carbonique est absorbée par le bouchon. De fait, si l'on place le bouchon dans un vase qui contienne de l'eau de chaux et qu'on mette le tout sous le récipient de la machine pneumatique, on voit se dégager de petites bulles de gaz qui blanchissent l'eau de chaux.

2° Dosage de l'azote. — On dose l'azote, tantôt en volume, tantôt à l'état d'ammoniaque. Le premier de ces procédés est général;

second ne peut être appliqué aux composés qui renferment le groupe nitryle (AzO^2).

Pour doser l'azote en volume, on fait usage d'un tube de 90 centimètres de long; dans le fond de ce tube, on place d'abord une certaine quantité de bicarbonate de soude, puis on y verse un peu d'oxyde de cuivre pur, ensuite on y introduit, soit la substance solide que l'on mêle avec une nouvelle quantité d'oxyde de cuivre, soit la substance liquide placée dans une ampoule. Cela fait, on ajoute une colonne d'oxyde de cuivre pur, comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, seulement on fait suivre cette colonne d'une autre colonne de cuivre en tournure.

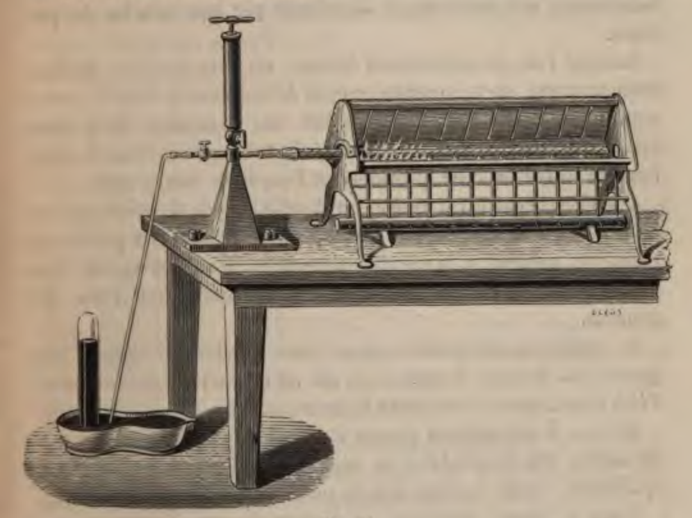


Fig. 31.

Quand le tube est plein, on en effile la partie qui se trouve au delà du cuivre, et à l'aide d'un caoutchouc on la met en communication avec un des robinets d'une petite pompe pneumatique : l'autre robinet de la pompe est uni à l'aide d'un autre caoutchouc avec un tube recourbé dont la portion verticale a au moins 80 centimètres de long et qui, par sa partie inférieure, amène le gaz dans une cuve à mercure.

La figure 31 représente l'appareil.

Lorsque tout est disposé comme il vient d'être dit, il faut d'abord s'assurer que les caoutchoucs et les robinets ne perdent pas. A cet effet, on fait fonctionner la petite pompe. Il s'élève dans le tube abducteur une colonne de mercure qui ne doit pas redescendre après qu'on a cessé de faire le vide,

Une fois assuré que l'appareil ne perd par aucun point, on doit chasser l'air qu'il renferme; pour y arriver on y fait le vide, puis on chauffe légèrement la partie du tube où se trouve le bicarbonate de soude. Il se dégage de l'anhydride carbonique qui rétablit la pression. On refait le vide et l'on continue ainsi l'opération jusqu'à ce que le gaz qui se dégage du tube pendant qu'on chauffe le bicarbonate soit entièrement absorbable par une solution de potasse.

Lorsque l'air est entièrement éliminé, on place au-dessus du tube abducteur une cloche graduée remplie de mercure et dans la partie supérieure de laquelle on a introduit une dissolution de potasse caustique, puis on chauffe la portion du tube qui renferme la tournure de cuivre et celle qui renferme l'oxyde de cuivre pur.

Quand cette partie est rouge, on chauffe l'oxyde de cuivre qui est au voisinage du carbonate de soude, et de proche en proche on arrive au mélange d'oxyde de cuivre et de la substance, en continuant ainsi jusqu'à ce que le tube soit chauffé dans toute son étendue.

La substance est brûlée comme dans l'analyse ordinaire. Il se produit du bioxyde d'azote, et ce gaz au contact du cuivre passe à l'état d'azote qui se rend dans la cloche graduée.

Dès que le dégagement gazeux s'arrête, on chauffe le bicarbonate de soude, afin de produire un dégagement d'anhydride carbonique qui balaye l'azote contenu dans le tube.

Cette opération terminée, on mesure le gaz contenu dans la cloche: ce gaz consiste en azote pur, l'anhydride carbonique ayant été absorbé par la solution alcaline; pour déterminer son volume, on le transvase dans un tube gradué de petit diamètre, que l'on place sur la cuve à eau. Le gaz se sature ainsi de vapeurs d'eau dont il est facile de tenir compte, connaissant la température, et l'on évite d'être obligé de le dessécher.

Lorsqu'on connaît le volume gazeux, il faut ramener ce volume à la température et à la pression normales. On y arrive en faisant

usage de la formule suivante, où v représente le volume observé et v' le volume corrigé :

$$v' = \frac{v(H-f)}{760(1+0,00367\,t)}.$$

Multipliant le volume corrigé par 0,0012562 qui est le poids en grammes d'un centimètre cube d'azote, on trouve le poids d'azote recueilli dans l'expérience, poids que l'on rapporte à 100 parties de matière par une simple proportion. La lettre f dans la formule précédente représente la tension de la vapeur d'eau. Nous donnons ci-après une table des valeurs de f d'après M. Regnault, ainsi que les valeurs du dénominateur $760\,(1+0,00367t) = d$ pour les températures comprises entre 0 et 30°.

t.	*d.*	*f.*	*t.*	*d.*	*f.*	*t.*	*d.*	*f.*
0°	760,0	4,6	11°	790,7	9,8	22°	821,4	19,7
1°	762,8	4,9	12°	793,5	10,5	23°	824,1	20,9
2°	765,6	5,3	13°	796,3	11,2	24°	826,9	22,2
3°	768,4	5,7	14°	799,1	11,9	25°	829,7	23,6
4°	771,2	6,1	15°	801,8	12,7	26°	832,5	25,0
5°	773,9	6,5	16°	804,6	13,5	27°	835,3	26,5
6°	776,7	7,0	17°	807,4	14,4	28°	838,1	28,1
7°	779,5	7,5	18°	810,2	15,3	29°	840,9	29,8
8°	782,3	8,0	19°	813,0	16,3	30°	843,7	31,5
9°	785,1	8,6	20°	815,8	17,4			
10°	787,9	9,2	21°	818,6	18,5			

Le procédé d'analyse que nous venons de décrire comporte une cause d'erreur qu'il est nécessaire d'éliminer. Il arrive quelquefois qu'une faible portion de bioxyde d'azote échappe à l'action réductrice du cuivre. Comme ce gaz ne renferme que la moitié de son volume d'azote, on doit toujours s'assurer s'il y en a dans l'éprouvette et, dans ce cas, en déterminer la proportion.

Après avoir mesuré le gaz, comme il a été dit, on transporte l'éprouvette dans un vase qui renferme, soit une dissolution de sulfate de fer au minimum, soit une dissolution de permanganate de potasse. Le bioxyde d'azote est alors absorbé. On mesure l'azote pur qui reste et la différence entre le nouveau volume et le volume primitif indique la quantité de bioxyde d'azote disparu. On ajoute

alors au volume d'azote pur un volume égal à la moitié de celui du bioxyde d'azote, et l'on achève le calcul comme il a été dit.

L'azote peut être aussi dosé à l'état d'ammoniaque. MM. Will et Warrentrapp, auxquels est due cette méthode, conseillent d'opérer de la manière suivante :

Dans un tube, en tout semblable à ceux dont on fait usage pour déterminer le carbone et l'hydrogène, on introduit un mélange de chaux sodée et de 3 décigrammes environ de substance. On remplit ensuite le tube de chaux sodée, on y ajoute un tampon d'amianthe pour éviter les projections et on le met en communication à l'aide d'un bon bouchon, avec un appareil à boules représenté dans la figure 32, dans lequel on a placé de l'acide chlorhydrique concentré.



Fig. 32.

La combustion doit être conduite comme dans l'analyse ordinaire. Sous l'influence de la chaux sodée, l'azote de la substance organique passe à l'état d'ammoniaque qui s'arrête dans l'acide chlorhydrique. Dès que le dégagement gazeux cesse, on ouvre la pointe effilée E du tube à combustion et l'on aspire à l'aide d'un tube de caoutchouc par l'extrémité ouverte du tube à boules. Le courant d'air entraîne ainsi toutes les vapeurs ammoniacales qui se trouvent dans l'appareil.

Cela fait, on verse dans une capsule de porcelaine l'acide chlorhydrique qui est dans le tube à boules et on lave bien celui-ci avec de l'eau distillée que l'on ajoute à l'acide chlorhydrique. On additionne ensuite la liqueur d'un excès de bichlorure de platine et on l'évapore à siccité au bain-marie; le résidu est lavé avec un mélange d'alcool et d'éther, puis recueilli sur un filtre et desséché. On le calcine en dernier lieu et l'on pèse le platine qui reste comme résidu. Du poids de ce métal on déduit celui de l'azote : chaque atome de platine correspond à une molécule ou à deux atomes d'azote.

La chaux sodée dont on fait usage s'obtient en éteignant de la chaux ordinaire avec une dissolution de soude et calcinant la matière dans un creuset.

On peut aussi recueillir l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide sulfurique et déterminer ensuite la quantité de cette base par un essai volumétrique.

3° Dosage du chlore, du brome et de l'iode. — Pour déterminer la proportion de ces divers éléments que les substances organiques contiennent, on décompose ces dernières par de la chaux pure. Il se forme du chlorure, ou du bromure, ou de l'iodure de calcium. Ces sels restent mêlés avec du charbon provenant de la matière organique et avec un grand excès de chaux. Après avoir laissé refroidir la masse, on la traite par l'eau et par l'acide azotique pur. La chaux se dissout entièrement ainsi que le chlorure de calcium. On filtre pour séparer le charbon, et après avoir bien lavé le filtre et avoir réuni les eaux de lavage à la liqueur, on précipite celle-ci à l'aide du nitrate d'argent; on fait bouillir pour que le précipité se rassemble mieux et l'on filtre sur du papier Berzelius.

Une fois que tout le précipité se trouve réuni sur le filtre, on dessèche celui-ci dans une étuve, puis on en détache avec soin le chlorure d'argent, que l'on fait tomber dans une petite capsule de porcelaine et que l'on fond à l'aide de la flamme d'une lampe à alcool.

D'un autre côté, on plie le filtre, on l'entoure d'un fil de platine et on le brûle complétement : le peu de chlorure d'argent qui y restait adhérent est réduit à l'état d'argent métallique par les gaz hydrogénés qui se forment pendant la combustion.

Si l'on a pesé la capsule de porcelaine avant et après y avoir introduit le chlorure d'argent, on connaît le poids de ce dernier.

De même, si l'on a pesé le fil de platine seul et qu'on le pèse de nouveau avec la cendre du filtre, la différence est égale au poids de l'argent et de la cendre du filtre réunis, en en défalquant le poids de la cendre déterminée dans une opération antérieure, on a le poids de l'argent.

Par le calcul, on cherche quel est le poids de chlorure d'argent qui a donné naissance à cet argent métallique et on l'ajoute à celui du chlorure d'argent que la capsule renferme, enfin, on calcule quelle est la quantité de chlore qui correspond au poids du chlorure d'argent que l'on a.

Avec le brome et l'iode, les opérations sont identiques.

Pour opérer la décomposition de la substance par la chaux, on

prend un tube de 50 centimètres de long et de 1 centimètre de diamètre, on le ferme à l'une de ses extrémités et on le remplit exactement comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, avec cette seule différence qu'au lieu d'oxyde de cuivre on se sert de chaux.

On chauffe d'abord la partie du tube qui ne contient que de la chaux, puis on chauffe celle qui renferme le mélange de chaux et de la matière à analyser. Lorsque le tube a été porté au rouge dans toute sa longueur et maintenu pendant quelque temps à cette température, on le retire du feu et on le laisse refroidir.

Quand le tube est froid, on en fait tomber peu à peu la chaux dans un ballon qui renferme un peu d'eau distillée, puis on en lave l'intérieur avec de l'acide azotique étendu que l'on ajoute à l'eau du ballon et l'on termine le dosage comme il a été dit plus haut.

Si la substance dans laquelle on veut doser soit le carbone, soit le chlore était par trop volatile, on terminerait le tube à analyse



Fig. 53.

en pointe à l'une de ses extrémités. On y joindrait l'ampoule à l'aide d'un caoutchouc (*fig.* 53) et l'on ne casserait la pointe de cette dernière qu'après avoir porté au rouge l'oxyde de cuivre ou la chaux. Dans le cas d'une analyse ordinaire, on ferait usage d'une ampoule à deux pointes, afin de pouvoir à la fin de l'opération faire passer l'oxygène à travers l'ampoule elle-même pour balayer la petite quantité d'anhydride carbonique qui pourrait s'y être rendue.

4° Dosage du soufre, de l'arsenic et du phosphore. — Le procédé le plus simple pour doser ces substances consiste à transformer le soufre, l'arsenic et le phosphore en sulfates, arséniates et phosphates solubles, que l'on dose ensuite par les procédés usités en chimie minérale.

Pour oxyder le soufre, le phosphore ou l'arsenic que les substances organiques renferment, on chauffe ces substances pendant une douzaine d'heures à 200° avec de l'acide azotique fumant, dans un tube scellé à la lampe ; après l'ouverture du tube on sature l'acide par la potasse, on évapore lentement et l'on fond le résidu dans une capsule de platine. La matière refroidie contient les métalloïdes mentionnés à l'état de sels au maximum d'oxydation. S'il

s'agit de déterminer le soufre, on précipite alors la solution par le chlorure de baryum et l'on chauffe légèrement. Le précipité recueilli sur un filtre et bien lavé est desséché à l'étuve, puis calciné au rouge avec le filtre dans un creuset de platine. Comme le charbon fourni par le filtre réduit une portion du sulfate de baryte à l'état de sulfure, il faut ramener le tout à l'état de sulfate ; à cet effet, on verse sur le précipité un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique et l'on évapore à sec. Du poids du sulfate de baryte obtenu, déduction faite des cendres du filtre, on déduit le poids du soufre contenu dans la substance analysée. Lorsqu'on dose l'arsenic ou le phosphore, on précipite la solution par un mélange de sulfate de magnésie, de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 12 heures au moins.

Dans le cas du phosphore, on recueille ensuite le précipité sur un petit filtre, puis, après l'avoir desséché, on le calcine au rouge dans un creuset de porcelaine ; le sel double ammoniaco-magnésien se transforme en pyrophosphate de magnésie. On déduit du poids de ce dernier composé le poids des cendres du filtre et l'on détermine par le calcul la quantité de phosphore que le sel renferme, ce qui est facile connaissant sa formule $\left.\begin{matrix} P\Theta''' \\ P\Theta''' \\ Mg^2 \end{matrix}\right\} \Theta^5$.

Si c'est à l'arsenic que l'on a affaire, on recueille le sel double ammoniaco-magnésien sur un filtre pesé après dessiccation à 100° ; on dessèche ensuite le filtre et le précipité à 100° et on les pèse, En défalquant le poids du filtre du poids total, on trouve celui du sel double à l'aide duquel on peut calculer l'arsenic ; il suffit de savoir que ce sel a pour formule $2\left(\left.\begin{matrix} As\Theta''' \\ Mg \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} \Theta^3\right), H^2\Theta$. Si l'on voulait transformer le sel par la calcination en pyro-arséniate de magnésie en opérant comme on le fait avec le phosphate, on s'exposerait à perdre 3 ou 4 pour cent de l'arsenic.

5° Dosage des métaux. — Pour doser les métaux, on incinère la substance organique. Quand le métal reste pur comme cela arrive pour l'or, le platine et l'argent on se contente de le peser ; quand le métal reste à l'état d'oxyde ou de carbonate, on en détermine la quantité par les procédés usités dans l'analyse minérale et dans

l'exposition desquels l'étendue de cet ouvrage ne nous permet pas d'entrer.

Analyse eudiométrique. — Les gaz pourraient être analysés par les procédés qui ont été décrits, il suffirait pour cela de faire passer dans les tubes à combustion un volume exactement mesuré d'un gaz dont la densité serait connue; toutefois, lorsque les gaz ne contiennent pas d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène, il est plus commode d'en déterminer la composition à l'aide de l'eudiomètre. On peut encore se servir de l'eudiomètre pour déterminer la teneur en carbone des composés oxygénés.

Nous avons déjà vu en chimie minérale comment on peut à l'aide de l'eudiomètre analyser l'air atmosphérique et le mélange gazeux qui résulte de la décomposition du gaz ammoniac par l'électricité.

L'analyse des divers gaz composés que l'on rencontre en chimie organique présente une difficulté de plus; ce ne sont point, en effet, des mélanges, mais bien des combinaisons dans lesquelles les divers éléments sont unis avec une certaine contraction.

Prenons pour exemple l'analyse d'un hydrogène carboné gazeux.

On introduira dans l'eudiomètre un certain volume V de ce gaz auquel on ajoutera un volume V', d'oxygène, en ayant soin que ce dernier corps soit en excès, le volume du mélange gazeux sera $V + V'$.

On fera passer dans le mélange une étincelle électrique, le gaz carburé sera brûlé et il se produira de l'eau et de l'anhydride carbonique. Comme l'eau se condensera le volume gazeux restant sera seulement constitué par l'anhydride carbonique et l'excès d'oxygène. On mesurera ce volume que, nous désignerons par V'', et on en absorbera ensuite l'anhydride carbonique à l'aide de la potasse. Si le volume, après cette absorption, est V''', $V'' - V'''$ représentera l'anhydride carbonique absorbé.

Le gaz restant sera de l'oxygène pur; pour s'en assurer on y ajoutera un excès d'hydrogène, on fera passer l'étincelle électrique dans le mélange, la diminution de volume indiquera l'eau formée et par suite l'oxygène disparu, soit V'''' le volume de cet oxygène.

On sait que l'anhydride carbonique renferme un volume d'oxygène égal au sien, l'oxygène employé pour donner naissance à l'anhydride carbonique trouvé dans l'expérience occupait donc un vo-

lume égal à $V'' - V'''$, si l'on ajoute cette quantité à V'''' et qu'on retranche cette somme du volume d'oxygène primitif V', la différence indiquera l'oxygène employé à former de l'eau. Il suffira donc de doubler ce volume pour connaître la proportion d'hydrogène que la substance renfermait.

Connaissant les densités de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène et de la substance analysée, on peut calculer la composition centésimale en poids de cette substance.

Si la substance était oxygénée, on pourrait encore au moyen de l'eudiomètre déterminer la proportion de carbone qu'elle contient, mais on ne pourrait plus doser l'hydrogène; en effet, ce dosage exigerait la connaissance de l'oxygène employé, connaissance qui ne serait pas possible puisqu'on ignorerait la quantité de ce corps contenu dans la substance.

Toutefois, l'analyse eudiométrique indiquerait dans ce cas la présence de l'oxygène. En effet, opérant comme si l'on avait un hydrocarbure et calculant la composition pondérale, on trouverait des quantités de carbone et d'hydrogène dont la somme serait inférieure au poids de la matière employée.

Les substances qui renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être analysées complétement par la méthode eudiométrique.

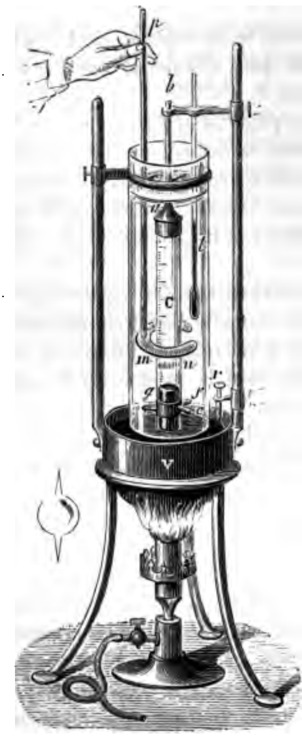
DENSITÉS DE VAPEURS

La densité de vapeur d'un corps est le rapport qui existe entre le poids d'un volume de sa vapeur et le poids d'un égal volume d'air considéré dans les mêmes conditions de pression et de température.

Deux procédés sont employés pour déterminer les densités de vapeurs : celui de Gay-Lussac et celui de M. Dumas. A ce procédé il faut joindre celui de M. Deville, destiné à déterminer les densités de vapeurs des corps qui bouillent à une température très-élevée. Cette méthode est surtout utile en chimie minérale. En chimie organique, le procédé de M. Dumas suffit. Il permet d'opérer à une température de 500°, température qu'on ne peut même pas utiliser, parce que presque toutes les substances organiques se décomposent avant même de l'atteindre.

Procédé de Gay-Lussac. — Dans ce procédé, on mesure le volume

occupé par la vapeur d'une quantité de liquide dont le poids a été déterminé d'avance. On calcule ensuite le poids d'un égal volume d'air à la même température et à la même pression. Divisant, enfin, le poids de la vapeur par le poids de l'air, on a la densité cherchée.


Fig. 34.

L'appareil dont on fait usage se compose d'une marmite de fonte (*fig.* 34) que l'on place sur un fourneau après l'avoir remplie de mercure bien sec. Sur cette marmite, on renverse une éprouvette graduée, également pleine de mercure sec, et, autour de cette éprouvette, on dispose un manchon de verre dont le diamètre doit avoir 5 à 6 centimètres de moins que celui de la marmite. Le manchon et l'éprouvette sont maintenus verticaux à l'aide de tiges de fer fixées sur les anses de la marmite.

Dans l'espace annulaire compris entre l'éprouvette et le manchon on place de l'eau et un thermomètre pour en observer la température. Enfin, une des tiges de fer dont nous avons parlé porte à sa partie inférieure une aiguille destinée à déterminer le niveau extérieur du liquide.

On introduit dans l'éprouvette une petite ampoule parfaitement pleine du corps dont on veut connaître la densité de vapeur et qu'on a eu soin de peser vide d'abord, pleine ensuite; pour connaître le poids du liquide qu'elle renferme. L'ampoule étant introduite dans l'éprouvette, on chauffe le mercure. La chaleur se communique à l'éprouvette et à l'eau du manchon; bientôt la dilatation du liquide fait éclater l'ampoule; le liquide se vaporise et refoule le mercure. Lorsque la vaporisation est complète et que la température de l'eau

est arrivée au point où on veut faire la détermination, on note cette température et on lit sur l'éprouvette le volume occupé par la vapeur. Il faut, en outre, mesurer la pression à laquelle se trouve cette vapeur. Cette pression est évidemment égale à la pression barométrique diminuée de la colonne mercurielle soulevée dans l'éprouvette. Il suffit donc pour la connaître d'examiner quelle est la pression barométrique extérieure et de mesurer la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette.

Pour prendre cette mesure, on fait coïncider exactement la pointe inférieure de l'aiguille avec le niveau du mercure, puis, avec un cathétomètre, on détermine la distance verticale qui sépare la pointe supérieure de l'aiguille du niveau du mercure dans l'éprouvette. En ajoutant au nombre obtenu la longueur de l'aiguille qui est connue d'avance, on a la hauteur de la colonne mercurielle qu'il s'agissait de déterminer.

On a donc le poids P d'un volume connu de vapeur à une pression et à une température déterminées. Le poids P′ d'un égal volume d'air, à la même pression et à la même température, est donné par la formule

$$P' = 0{,}0012932 \times \frac{V(H - h)}{760(1 + 0{,}00367t)}$$

dans laquelle V est le volume de la vapeur, H la pression barométrique, h la hauteur du mercure dans l'éprouvette, et 0,0012932 le poids d'un centimètre cube d'air à 0° et sous la pression de 760^{mm}.

Le quotient de P par P′ est la densité cherchée.

Si l'on voulait déterminer une densité de vapeur au-dessus de 100°, il faudrait remplacer l'eau du manchon par une huile aussi transparente que possible, ou mieux par de la paraffine fondue ; mais on aurait alors une cause d'erreur dans la tension de la vapeur mercurielle, et il vaudrait mieux avoir recours au procédé de M. Dumas.


Fig. 35.

Méthode de M. Dumas. — Dans la méthode de M. Dumas, au lieu de mesurer le volume de vapeur produit par un certain poids du liquide, on détermine le poids de la vapeur contenue dans un vase dont la capacité est connue. On prend un ballon de verre qu'on

lave, qu'on dessèche avec soin et dont on étire le col de façon à lui donner la forme représentée dans la figure 35.

Cela fait, on pèse le ballon, dont on note le poids; on note, en même temps, la hauteur barométrique et la température de la balance au moment de la pesée, soit P le poids du ballon, H la hauteur du baromètre et t la température.

On introduit ensuite 15 à 20 gr. de la substance dans le ballon en chauffant d'abord ce dernier et le laissant ensuite refroidir après avoir plongé sa pointe dans le liquide; puis on le place dans un bain d'huile où on le maintient à l'aide de l'appareil présenté (*fig.* 36). Le bain d'huile étant chauffé à une température convenable, le liquide se réduit en vapeurs et sort par la pointe effilée du ballon, après avoir chassé l'air atmosphérique contenu dans l'appareil. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, ce qui indique que tout le liquide est volatilisé, et lorsque la température a atteint le degré où l'on se propose de déterminer la densité de vapeur, on dirige le feu de façon à obtenir une température constante; puis on ferme la pointe du ballon avec un trait de chalumeau et l'on note la pression barométrique et la température du bain, soit H′ cette pression et T cette température.

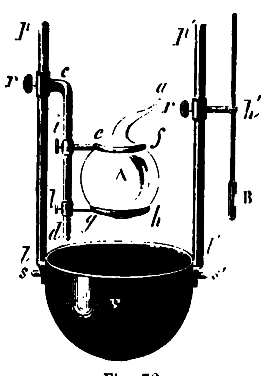


Fig. 36.

On sort ensuite le ballon de l'huile, on le frotte, on le lave avec de l'éther et on le pèse, soit son poids P′.

Enfin, on renverse la pointe du ballon sous le mercure et on la casse. La vapeur étant condensée, le vide se produit et le mercure s'élève dans le ballon, qu'il remplit. On verse ensuite ce liquide dans une éprouvette graduée et on en mesure le volume, que nous appellerons V.

Dans le cas où tout l'air n'aurait pas été expulsé, on devrait recueillir l'air restant dans une petite éprouvette graduée et en mesurer le volume. A l'aide de ces diverses données, on peut calculer la densité de vapeur que l'on cherche.

Le poids P du ballon plein d'air est égal au poids du verre π augmenté du poids de l'air contenu p et diminué du poids de l'air déplacé, lequel est nécessairement égal à p puisque les volumes extérieur et intérieur du ballon se confondent sensiblement, vu le peu d'épaisseur du verre. On a donc :

$$P = \pi + p - p$$

Le poids P' du ballon, dans la deuxième pesée, est égal au poids du verre π, augmenté du poids p' de la vapeur renfermée dans le ballon et diminué du poids de l'air déplacé. Or, comme généralement la pression et la température ne changent pas sensiblement pendant la durée d'une expérience, ce dernier poids est encore représenté par p ; on peut, par conséquent, poser l'égalité :

$$P' = \pi + p' - p$$

De ces deux équations, on tire :

$$P' - P = \pi + p' - p - \pi - p + p$$

D'où, en effectuant les simplifications :

$$P' - P = p' - p$$

D'où, en ajoutant p dans les deux membres :

$$P' - P + p = p'$$

Cette équation indique qu'il suffit d'ajouter le poids de l'air déplacé à la différence entre la deuxième et la première pesée pour avoir le poids de la vapeur. Il faut donc calculer le poids de l'air déplacé ou, ce qui revient au même, le poids de l'air contenu dans le ballon lors de la première pesée.

On connaît le volume V du ballon à $t°$, la pression H à laquelle la pesée s'est effectuée et le coefficient de dilatation de l'air. On aura par suite le poids p de l'air contenu dans le ballon à l'aide de la formule :

$$p = \frac{VH}{760\,(1 + 0{,}00367t)} \times 0{,}0012932$$

Le poids de la vapeur se trouvant ainsi complétement déterminé, on doit calculer le poids d'un volume d'air égal à celui qu'elle occupait elle-même lorsqu'on a fermé le ballon.

Le coefficient du verre étant désigné par K, le volume du ballon à T° sera V (1 + KT), en ne tenant pas compte de la différence de température qui existe entre 0 et T°, conséquemment le volume de la vapeur sera aussi V (1 + KT).

Ce volume, ramené à la température et à la pression normale, sera :

$$V(1+KT)\frac{H'}{760(1+0,00367T)}$$

et le poids d'un égal volume d'air à la même température et à la même pression,

$$V(1+KT)\frac{H'}{760(1+0,00367T)}\cdot 0,0012932$$

La densité de vapeur de la substance est donc représentée par

$$\frac{P'-P+\dfrac{VH\cdot 0,0012932}{760(1+0,00367t)}}{V(1+KT)\dfrac{H'0,0012932}{760(1+00367T)}}.$$

Nous avons supposé jusqu'ici que l'air a été complétement expulsé de l'appareil; s'il n'en est pas ainsi, on se trouve ramené à la même condition que si l'on avait employé un ballon plus petit de tout le volume d'air restant. Désignons ce volume par v, et par m le poids qui lui correspond. Nous aurons :

$$m=0,0012932.\ v\ \frac{H''}{760(1+0,00367t'')}$$

en appelant H'' et t'' la température et la pression au moment où l'on a mesuré le volume v.

Le poids de la vapeur contenue dans le ballon au moment de la fermeture est

$$P'-P+p-m$$

D'un autre côté, l'air restant occupait dans le ballon, au moment où ce dernier a été fermé sous la pression H' et à la température T, un volume représenté par

$$v'=v\frac{H''(1+0,00367t'')}{H'(1+0,00367T)}$$

Le volume de la vapeur devra donc être diminué de v' et sera égal à

$$[V(1+KT)-v']\frac{H'}{760(1+0,00367T)}$$

Comme le poids d'un égal volume d'air, dans les mêmes conditions de température et de pression, est

$$[V(1+KT)-v']\frac{H'}{760(1+0{,}00367T)}\cdot 0{,}0012932$$

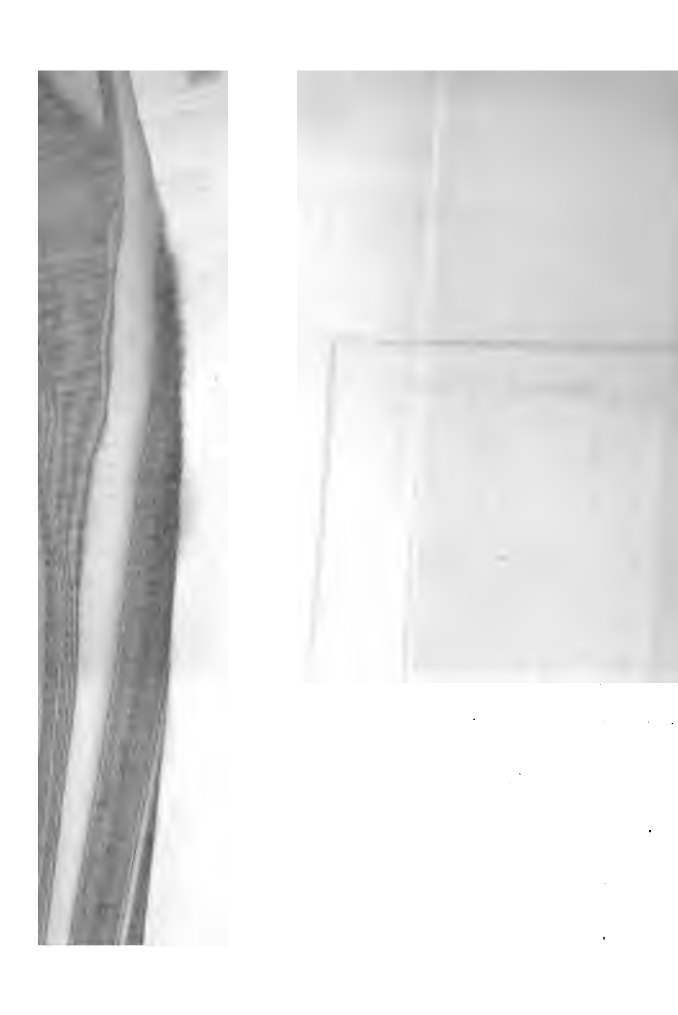
la densité de vapeur cherchée sera égale à

$$\frac{P'-P+p-m}{0{,}0012932\,[V(1+KT)-v']\dfrac{H'}{760(1+0{,}00367T)}}$$

La température T, observée à l'aide du thermomètre à mercure, doit toujours être ramenée à celle que donnerait le thermomètre à air. Sans cela on pourrait, dans les hautes températures, commettre de graves erreurs.

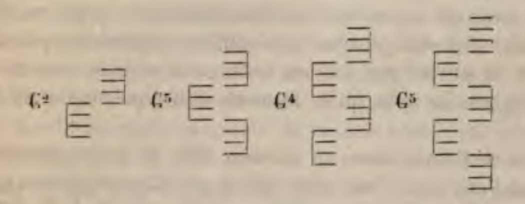
Nous donnons ci-dessous une table construite par M. Regnault et qui indique les températures du thermomètre à mercure et celles du thermomètre à air qui leur correspondent.

TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE.	TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A AIR CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE, L'ENVELOPPE DE CELUI-CI ÉTANT	
	EN CRISTAL.	EN VERRE ORDINAIRE.
100	100,00	100,00
110	109,95	110,02
120	119,88	120,05
130	129,80	130,09
140	139,73	140,15
150	149,60	150,20
160	159,49	160,26
170	169,36	170,32
180	179,21	180,37
190	189,01	190,37
200	198,78	200,30
210	208,51	210,25
220	218,23	220,20
230	227,91	230,15
240	237,55	240,10
250	247,13	249,95
260	256,76	259,80
270	266,27	269,63
280	275,77	269,49



C^nH^{2n-12} xiv	C^nH^{2n-}	-12 iv	$C^nH^{2n-12''}$	C^nH^{2n-12} 0
. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . . .
. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . . .
. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . . .
. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . . .
. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . . .
. . . .	. . . .	. . .	. . . .	. . . .
C^7H^2 xiv	C^7H^2 xii	iv	$C^7H^{2''}$	C^7H^2 0
C^8H^4 xiv	C^8H^4 xii	iv	$C^8H^{4''}$	C^8H^4 0
C^9H^6 xiv	C^9H^6 xii	iv	$C^9H^{6''}$	C^9H^6 0
$C^{10}H^8$ xiv	$C^{10}H^8$ xi	iv	$C^{10}H^{8''}$	$C^{10}H^8$ 0
$C^{11}H^{10}$ xiv	$C^{11}H^{10}$ x	0 iv	$C^{11}H^{10''}$	$C^{11}H^{10}$ 0
$C^{12}H^{12}$ xiv	$C^{12}H^{12}$ x	2 iv	$C^{12}H^{12''}$	$C^{12}H^{12}$ 0
$C^{13}H^{14}$ xiv	$C^{13}H^{14}$ x	4 iv	$C^{13}H^{14''}$	$C^{13}H^{14}$ 0
. . . . .	. . . . .		. . . . .	. . . . .

Le gaz CH^4 n'est point le seul hydrocarbure saturé possible. En effet, 2, 3, 4,... *n* atomes de carbone peuvent se saturer en partie réciproquement, et les groupes $C^2, C^3, C^4, \ldots C^n$ n'exigent plus, pour arriver au maximum de saturation qu'un nombre d'atomes d'hydrogène inférieur à celui qu'exigeraient les divers atomes qui constituent ces groupes, s'ils étaient séparés. 2 atomes, pour s'unir, échangent au moins 2 unités d'affinité ; par suite, le groupe C^2 n'exige plus que 6H pour se saturer. Pour le groupe C^3, les unités d'affinités perdues s'élèvent au nombre de 4 et le groupe C^3 est seulement octoatomique... D'une manière générale, *n* atomes de carbone perdent au minimum, en s'unissant, un certain nombre d'unités d'affinités qui est représenté par le double du nombre d'atomes moins 2, comme le montrent les figures suivantes où l'on voit les groupes C^2, C^3, C^4, C^5 échanger entre eux 2, 4, 6, 8, unités d'affinités :



Or, si les atomes de carbone ne perdaient pas de leur capacité à se combiner lorsqu'ils s'unissent entre eux, ces groupes exigeraient pour se saturer une quantité d'hydrogène égale à 4 fois le nombre de ces atomes, soit à $4n$. Mais comme ils perdent de leur capacité de saturation une fraction égale à $2n - 2$, l'hydrogène qui pourra les saturer sera $4n - (2n - 2) = 4n - 2n + 2 = 2n + 2$.

On peut donc considérer comme saturés et comme renfermant

stitue par exemple à un seul atome d'hydrogène par un de ses centres d'attraction ; son autre centre d'attraction resté libre, s'unit à l'hydrogène éliminé comme le montre le dessin ci-joint où C représente un atome de carbone tétratomique, O un atome d'oxygène biatomique et H un atome d'hydrogène monoatomique

H O
C H

la plus forte proportion possible d'hydrogène les hydrocarbures $CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, C^{10}H^{22}$..... etc. Les formules de ces hydrocarbures diffèrent toutes entre elles par la quantité constante CH^2 :

$$CH^4 + CH^2 = C^2H^6;\ C^2H^6 + CH^2 = C^3H^8 \ldots\ \text{etc.}$$

En outre, ces hydrocarbures ont tous la même fonction chimique. Sous les mêmes influences ils subissent les mêmes transformations, et l'on observe des différences constantes dans leurs propriétés physiques, comme on observe une différence constante dans leur composition.

Pour ne citer qu'un exemple, nous dirons que les points d'ébullition de ceux de ces hydrocarbures qui sont liquides s'élèvent de 20° par chaque addition de CH^2 dans la molécule. L'hydrocarbure C^5H^{12} bout à 20° plus haut que l'hydrocarbure C^4H^{10} et à 20° plus bas que l'hydrocarbure C^6H^{14}.

Les corps qui ont mêmes fonctions chimiques, et qui constituent ainsi une série dont chaque terme diffère du précédent par CH^2 en plus et du suivant par CH^2 en moins, ont reçu le nom de corps homologues. La série qu'ils forment se nomme une *série homologue*.

Nous déduisons donc en premier lieu de la tétratomicité du carbone l'existence d'une série homologue d'hydrocarbures saturés dont tous les termes correspondent à la formule générale C^nH^{2n+2}.

Nous savons d'ailleurs que tout composé saturé peut perdre successivement 1, 2, 3, *n* molécules des éléments qu'il renferme en donnant naissance à des produits non saturés.

Chacun des hydrocarbures de la série précédente peut, par conséquent, perdre deux atomes d'hydrogène en produisant un nouvel hydrocarbure moins hydrogéné que son générateur.

CH^4 donnera donc	CH^2	C^7H^{16} donnera	C^7H^{14}
C^2H^6	C^2H^4	C^8H^{18}	C^8H^{16}
C^3H^8	C^3H^6	C^9H^{20}	C^9H^{18}
C^4H^{10}	C^4H^8	$C^{10}H^{22}$	$C^{10}H^{20}$
C^5H^{12}	C^5H^{10}	. . .	. . .
C^6H^{14}	C^6H^{12}	. . .	. . .

Les hydrocarbures $CH^2, C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8, C^5H^{10}, C^6H^{12}, C^7H^{14}, C^8H^{16}, C^9H^{18}, C^{10}H^{20}$... etc.

présentent dans leur composition un rapport semblable à celui qui existe entre leurs générateurs. Ce sont donc encore des corps homologues et leur ensemble constitue une seconde série homologue dont les divers termes peuvent être exprimés par la formule générale C^nH^{2n}.

L'hydrogène carboné CH^2 ne peut plus perdre d'hydrogène sans retourner à l'état de carbone, mais les hydrocarbures suivants peuvent encore perdre chacun H^2 et produire les composés

$$C^2H^2, C^3H^4, C^4H^6, C^5H^8, C^6H^{10}, C^7H^{12}, C^8H^{14}, C^9H^{16}, C^{10}H^{18},$$

lesquels constituent une troisième série homologue qui peut être exprimée par la formule générale C^nH^{2n-2}.

Continuant à enlever de l'hydrogène aux hydrocarbures de la troisième série, on obtiendrait une quatrième série, puis en partant de celle-ci une cinquième, puis une sixième.... et ainsi de suite.

L'ensemble de ces séries forme une vaste série qui les comprend toutes. Cette série d'un nouvel ordre, dont chaque terme est une série homologue entière, se nomme série isologue, elle est fondée sur ce caractère que chacune des séries qu'elle renferme a une expression générale qui diffère de celle de la série homologue précédente par H^2 en moins et de celle de la série homologue suivante par H^2 en plus. On a, en effet, pour ces expressions générales :

$$C^nH^{2n+2},\ C^nH^{2n},\ C^nH^{2n-2},\ C^nH^{2n-4},\ C^nH^{2n-6},\ C^nH^{2n-8},\ C^nH^{2n-10},\ C^nH^{2n-12},\ \text{etc.}$$

Chaque terme d'une série homologue présente vis-à-vis du terme correspondant des autres séries homologues les mêmes rapports qui se montrent entre les expressions générales de ces séries, c'est-à-dire diffèrent entre eux par une ou plusieurs fois H^2 en plus ou en moins. Les corps qui présentent ces rapports sont dits isologues.

Jusqu'ici nous avons supposé que chaque série homologue est simple, c'est-à-dire que chacune des formules précédentes s'applique à un hydrocarbure unique. Les faits semblent montrer qu'il n'en est cependant pas ainsi, et comme ici le petit nombre de faits observés est d'accord avec la théorie, on doit lui accorder une grande valeur.

Dans les développements qui précèdent, nous avons montré comment à chaque hydrocarbure saturé répondant à la formule

C^nH^{2n+2}, correspondent une foule d'autres hydrocarbures non saturés, lesquels, d'après leurs relations avec les premiers, doivent fonctionner comme des radicaux bi, tri, tétra, hexa...... atomiques.

Considérons pour le moment la série saturée C^nH^{2n+2} et la série la plus voisine C^nH^{2n}, et pour mieux concréter notre pensée, prenons dans ces séries deux hydrocarbures contenant la même quantité de carbone, tels que les composés C^3H^8 et C^3H^6.

Il est clair que C^3H^6 peut avoir une constitution analogue à C^3H^8, à cette différence près, que deux des atomes d'hydrogène qui concouraient à former le composé C^3H^8 ne s'y rencontrent plus et laissent, par suite, vides deux centres d'attraction. Les dessins qui suivent montrent ces relations :

H C
C H $= C^3H^8$
H C

C β α H
H C $= C^3H^6$
C H

Les lettres C indiquent les atomes de carbone, les lettres H les atomes d'hydrogène, et les lettres grecques α et β, les centres d'attraction restés libres dans l'hydrocarbure C^3H^6. Mais il serait également possible que les trois atomes de carbone qui entrent dans la constitution du composé C^3H^6 chevauchassent davantage l'un sur l'autre et perdissent plus de quatre unités d'affinités, ce chiffre quatre n'exprimant que la quantité minima qu'ils peuvent perdre.

On comprend par exemple que le corps C^3H^6 puisse avoir la forme

H C
ci-contre C H dans laquelle on ne trouve plus aucun
H C

centre d'attraction libre.

Ainsi donc, la théorie indique qu'il peut y avoir deux hydrocarbures isomères répondant à la formule C^3H^6, l'un saturé, l'autre dérivé de l'hydrogène carboné C^3H^8 et fonctionnant comme un radical biatomique.

Le raisonnement que nous avons appliqué au corps C^3H^6 étant également applicable à tous ses homologues, nous pouvons dire cependant que chaque terme est simple dans la série C^nH^{2n+2}, il est possible que chaque terme soit double dans la série C^nH^{2n}.

Si nous faisons maintenant le même raisonnement sur la s

C^nH^{2n-2}. Nous trouverons pour chaque terme trois isomères possibles, l'un dérivant du terme correspondant de la première série par élimination de H^4 et fonctionnant comme radical tétratomique. Le deuxième dérivant du terme correspondant saturé de la deuxième série et faisant fonction de radical biatomique, le troisième saturé.

Nous trouverions de même pour la quatrième série, 4 isomères à chaque terme, pour la cinquième cinq, et en général pour une série quelconque, un nombre d'isomères égal au nombre qui représente le numéro d'ordre de la série.

Le tableau général des hydrocarbures classés en séries prend alors la forme représentée dans la planche qui termine ce volume. Dans cette planche, l'atomicité des radicaux, est indiquée par des virgules ou des chiffres romains, et le signe ° indique la saturation.

Ainsi, en partant de l'atomicité du carbone, on peut déduire quels sont les hydrogènes carbonés qui existent ou tout au moins que la théorie permet d'espérer, et l'on peut classer tous ces hydrocarbures en séries homologues, reliées entre elles et formant une vaste série isologue qui les embrasse toutes.

Si, maintenant, nous examinons quelles doivent être les propriétés des hydrocarbures saturés des différentes séries, nous nous convaincrons qu'en perdant 1, 2, 3... n atomes d'hydrogène, ces composés pourront produire des radicaux mono, bi, tri... n atomiques. Parmi ces radicaux, ceux d'atomicité impaire ne sont autres que les hydrocarbures non saturés indiqués dans le tableau. Les radicaux d'une atomicité paire n'y figurent pas, parce qu'ils ne peuvent pas exister à l'état de liberté.

A l'hydrocarbure saturé C^8H^{18}, je suppose, correspondront les radicaux C^8H^{17}, monoatomique ; C^8H^{16}, biatomique ; C^8H^{15}, triatomique ; C^8H^{14}, tétratomique..... etc.

L'expérience a démontré d'autre part que dans tout radical monoatomique on peut substituer 1 atome d'oxygène à 2 d'hydrogène; que dans un radical biatomique on peut substituer 1 atome d'oxygène à 2 d'hydrogène, ou 2 d'oxygène à 4 d'hydrogène ; que dans les radicaux triatomiques on peut substituer 1, 2, ou 3 atomes d'oxygène à 2, 4 ou 6 atomes d'hydrogène : qu'en un mot, dans un radical hydrocarboné quelconque, on peut substituer Θ à H^2 un nombre de fois égal à celui qui indique l'atomicité du radical.

Ces substitutions ne changent d'ailleurs en rien l'atomicité du radical, qui reste après ce qu'elle était avant. Seulement le radical devient de plus en plus électronégatif à mesure que l'oxygène y remplace plus complétement l'hydrogène.

Un même hydrocarbure saturé peut donc donner naissance à un grand nombre de radicaux, oxygénés ou non.

A l'hydrocarbure C^8H^{18}, par exemple, correspondront les radicaux suivants :

$C^8H^{17\prime}$	$C^8H^{16\prime\prime}$	$C^8H^{15\prime\prime\prime}$	$C^8H^{14\,\mathrm{iv}}$	$C^8H^{13\,\mathrm{v}}$	$C^8H^{12\,\mathrm{vi}}$
$C^8H^{15}O^{\prime}$	$C^8H^{14}O^{\prime\prime}$	$C^8H^{13}O^{\prime\prime\prime}$	$C^8H^{12}O^{\mathrm{iv}}$	$C^8H^{11}O^{\mathrm{v}}$	$C^8H^{10}O^{\mathrm{vi}}$
	$C^8H^{12}O^{2\prime\prime}$	$C^8H^{11}O^{2\prime\prime\prime}$	$C^8H^{10}O^{2\,\mathrm{iv}}$	$C^8H^{9}O^{2\,\mathrm{v}}$	$C^8H^{8}O^{2\,\mathrm{vi}}$
		$C^8H^{9}O^{3\prime\prime\prime}$	$C^8H^{8}O^{3\,\mathrm{iv}}$	$C^8H^{7}O^{3\,\mathrm{v}}$	$C^8H^{6}O^{3\,\mathrm{vi}}$
			$C^8H^{6}O^{4\,\mathrm{iv}}$	$C^8H^{5}O^{4\,\mathrm{v}}$	$C^8H^{4}O^{4\,\mathrm{vi}}$
				$C^8H^{3}O^{5\,\mathrm{v}}$	$C^8H^{2}O^{5\,\mathrm{vi}}$
					$C^8\ O^{6\,\mathrm{vi}}$

Chacun de ces radicaux peut se substituer dans les types et donner naissance à tout un ensemble de composés qui se rangent autour de lui comme autour d'un centre.

Cet ensemble de composés a reçu le nom de groupe, et le radical autour duquel ils se rangent se nomme pivot.

Les divers radicaux pivots de groupes viennent naturellement tous se ranger autour de l'hydrocarbure dont ils dérivent et qui se nomme leur hydrocarbure fondamental.

L'ensemble de tous les groupes qui pivotent autour d'un hydrocarbure fondamental forme ce qu'on appelle une série hétérologue.

Les hydrocarbures saturés ne sont pas les seuls qui puissent engendrer des séries hétérologues. Un hydrocarbure non saturé quelconque peut, dans certaines conditions, se comporter comme s'il était saturé, la seule différence résidant alors dans les propriétés des composés formés qui sont toujours au même degré de saturation que l'hydrocarbure d'où ils dérivent.

Il résulte de là qu'à chaque terme de la première série homologue doit correspondre une seule série hétérologue, à chaque terme de la seconde, 2 ; à chaque terme de la troisième, 3..., et ainsi de suite.

L'ensemble des diverses séries hétérologues dont les termes sont isomères chacun à chacun constitue des séries d'un nouvel

ordre. Ces séries n'ont reçu jusqu'ici aucun nom, parce que personne, que je sache, n'en a avant moi signalé la possibilité; on pourrait les nommer séries *eikologues*, du grec εἰκώς, *semblable*.

Ainsi donc, autour de chaque radical, se range un *groupe* dont ce radical est le pivot.

Les divers groupes réunis autour d'un même hydrocarbure fondamental constituent une série *hétérologue*. Les diverses séries hétérologues dérivées d'hydrocarbures fondamentaux isomères forment une série *eikologue*. Les diverses séries eikologues, dont tous les termes sont homologues entre eux, forment une série *homologue*. Enfin, l'ensemble de toutes les séries homologues forme la grande série isologue qui comprend tous les corps de la chimie organique.

Je dis que les séries précédentes renferment tous les corps de la chimie organique, bien qu'on ignore encore la place que doivent y occuper certains composés. Cette ignorance tient, en effet, non à ce que ces composés n'y ont pas leur place, mais bien à ce qu'ils ont été encore trop peu étudiés pour qu'on sache quelle est cette place.

Tous les corps que la classification sériaire laisse prévoir sont loin d'être connus. Deux séries homologues seulement, la série dont les hydrocarbures ont pour formule C^nH^{2n+2}, et celle où ils ont pour formule C^nH^{2n-6}, sont étudiés à fond. Dans toutes les autres séries, on ne connaît que quelques termes çà et là; les autres restent à découvrir. De plus, la classification laisse prévoir un nombre immense d'isomères dont très-peu sont connus jusqu'à ce jour, et dont la découverte ne pourra être que le fruit de nouvelles et nombreuses expériences.

Enfin, nous sommes loin d'affirmer que tous les corps indiqués soient réellement possibles. Dans les déductions qui nous ont servi à établir leurs formules, nous n'avons pas tenu compte des lois suivant lesquelles décroît la stabilité des corps à mesure que la molécule se complique, lois qui doivent limiter beaucoup le nombre des composés réalisables. Jusqu'ici ces lois ne sont pas connues; elles ne pourront l'être que lorsque de nombreuses découvertes auront rendu les séries plus complètes qu'elles ne le sont aujourd'hui. La classification actuelle n'est donc qu'un grand tableau qui embrasse les formules déduites algébriquement de tous les composés organiques possibles ou impossibles. La connaissance des lois qui régis-

sent la stabilité des corps complétera seule cette classification en lui assignant ses justes limites.

Il est évident qu'en partant de l'atomicité d'un corps quelconque on pourrait déduire algébriquement la série de tous ses composés théoriquement possibles, et, plus tard, la série de ses composés réalisables, lorsqu'on connaîtra les lois de la stabilité des corps.

Or, les éléments étant classés en série d'après leur atomicité, d'une part, et d'après leurs polarités électriques, de l'autre, l'ensemble de la chimie entière constituera une vaste série.

Enfin, dans toutes ces séries, les propriétés physiques et chimiques se modifiant selon des lois qui pourront être découvertes, nous prévoyons, dès aujourd'hui, un état de la chimie où, sans avoir étudié en détail les propriétés des divers corps et connaissant seulement le nombre, l'atomicité et la polarité électrique des éléments, on pourra déterminer, par un calcul très-simple, les formules, les propriétés et le mode de préparation de tous les composés possibles.

Nous n'avons pas besoin de montrer tout ce qu'a de grand une telle conception.

HYDROCARBURES

1° Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n+2}. — Cette série ne contient et ne peut contenir que des hydrocarbures saturés.

État naturel, préparation. — 1° Beaucoup d'hydrocarbures de cette série existent à l'état naturel. Le gaz CH^4 se dégage dans les marais, et MM. Cahours et Pelouze ont pu retirer des pétroles d'Amérique, au moyen de la distillation fractionnée, les composés

$$C^4H^{10},\ C^5H^{12},\ C^6H^{14},\ C^7H^{16},\ C^8H^{18},\ C^9H^{20},\ C^{10}H^{22},\ C^{11}H^{24},\ C^{12}H^{26},\ C^{13}H^{28},\ C^{14}H^{30},\ C^{15}H^{32} \text{ et } C^{16}H^{34}.$$

De plus, il n'est pas douteux, d'après ces chimistes, que les parties du pétrole qui bouillent plus haut que le composé $C^{16}H^{34}$ ne renferment encore d'autres hydrocarbures homologues des précédents.

2° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsque les acides qui répondent, soit à la formule $C^{n+1}H^{2n+2}O^2$, soit à la formule $C^{n+2}H^{2n+2}O^4$, sont soumis à des influences qui peuvent leur faire perdre de l'anhydride carbonique :

$$C^{n+1}H^{2n+2}O^2 = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

$$C^{n+2}H^{2n+2}O^4 = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{2CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

Généralement, on chauffe ces acides avec un excès d'alcali; il est toutefois important de noter qu'à la température où l'on est obligé d'opérer, l'anhydride carbonique exerce une action oxydante sur les hydrocarbures formés. Au lieu des corps saturés dont nous parlons, on obtient le plus souvent, par suite de cette réaction secondaire, des produits moins hydrogénés. On réussit toutefois très-bien à préparer, par ce procédé, le gaz des marais, au moyen de l'acide acétique, et les hydrures d'hexyle et d'octyle à l'aide des acides subérique et sébacique :

$$\underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{KHO} = \underset{\text{CARBONATE POTASSIQUE.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{GAZ DES MARAIS.}}{CH^4}$$

$$\underset{\text{SUBÉRATE DE POTASSE.}}{C^8H^{12}K^2O^4} + \underset{\text{POTASSE.}}{2KHO} = \underset{\text{CARBONATE DE POTASSE.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{HYDRURE D'HEXYLE.}}{C^6H^{14}}$$

$$\underset{\text{SÉBATE DE POTASSE.}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + \underset{\text{POTASSE.}}{2KHO} = \underset{\text{CARBONATE POTASSIQUE.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{HYDRURE D'OCTYLE.}}{C^8H^{18}}$$

3° On obtient les mêmes hydrocarbures en soumettant à l'action simultanée du zinc et de l'eau des composés qui dérivent des alcools correspondants, et qui représentent l'hydrocarbure cherché, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par de l'iode. Cette opération doit se faire dans des tubes scellés à la lampe, elle exige une température de 200° environ :

$$\underset{\text{IODURE D'ÉTHYLE.}}{2C^2H^5I} + \underset{\text{ZINC.}}{2Zn} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} = \underset{\text{HYDRATE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{IODURE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix} Zn'' \\ I^2 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{HYDRURE D'ÉTHYLE.}}{2C^2H^6}$$

4° On peut préparer encore ces hydrogènes carbonés à l'aide

d'autres hydrogènes carbonés renfermant 2 atomes d'hydrogène de moins qu'eux, et dont beaucoup ont été obtenus par synthèse directe à l'aide des éléments.

Pour obtenir les carbures d'hydrogène C^nH^{2n+2} au moyen des carbures C^nH^{2n}, on combine ces derniers au brome. Le composé formé $C^nH^{2n}Br^2$ étant chauffé à 275° avec un mélange d'iodure de potassium, d'eau et de cuivre, se décompose. L'hydrocarbure C^nH^{2n} se régénère en partie, et en partie il se transforme en hydrocarbure C^nH^{2n+2}.

5° Un de ces hydrocarbures, le gaz des marais CH^4, a été obtenu synthétiquement par l'action simultanée du sulfure de carbone et de l'acide sulfhydrique sur le cuivre chauffé au rouge. Dans ce cas, le carbone et l'hydrogène, devenus libres, s'unissent à l'état naissant.

6° Plusieurs de ces hydrocarbures ont été obtenus par l'action de la chaleur rouge sur les butyrates et les acétates.

7° Ces corps prennent naissance pendant la distillation sèche du boghead, du cannel-coal et des matières grasses.

8° En distillant l'alcool amylique avec le chlorure de zinc, M. Wurtz a obtenu l'hydrure d'amyle C^5H^{12} et plusieurs de ses homologues. Il se forme en même temps dans cette réaction des hydrocarbures appartenant à la série C^nH^{2n}, et d'autres hydrocarbures moins hydrogénés encore, mais imparfaitement étudiés.

Propriétés. — 1° Tous ces carbures d'hydrogène sont saturés, ce qui signifie qu'aucun d'eux ne peut s'unir ni au chlore, ni au brome, ni aux corps monoatomiques en général :

2° Soumis à l'influence du brome ou du chlore, ces hydrocarbures peuvent échanger leur hydrogène contre ces métalloïdes. Ceux des composés ainsi formés qui renferment un seul atome de chlore ou de brome, sont susceptibles d'échanger cet atome de chlore ou de brome contre le résidu HO, il se produit alors un alcool. Nous verrons au sujet des alcools, comment on peut produire cette substitution ;

3° Les produits trichlorés paraissent se décomposer avec formation d'un acide monobasique répondant à la formule $C^nH^{2n}O^2$. Au moins a-t-on constaté que le gaz des marais trichloré (chloroforme) $CHCl^3$ se transforme en acide formique, et que l'hydrure d'éthyle trichloré produit de l'acide acétique.

Cette transformation se produit sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse :

$$\underset{\text{HYDROCARBURE TRICHLORÉ.}}{C^nH^{2n-1}Cl^3} + \underset{\text{POTASSE.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\,O\right)} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{SEL DE POTASSE.}}{C^nH^{2n}KO^2} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O}$$

4° L'acide nitrique attaque les termes supérieurs de cette série avec production de dérivés dans lesquels l'hydrogène de l'hydrocarbure est partiellement remplacé par le groupe AzO^2. Ainsi, avec l'hydrure de capryle C^8H^{18} on obtient le composé $C^8H^{17}(AzO^2)$. Les termes inférieurs de la série ne subissent aucune action de la part de l'acide nitrique. Mais indirectement on a obtenu des dérivés de ces corps où l'hydrogène est remplacé par le radical AzO^2. On désigne ces composés sous le nom de composés nitrés, et la substitution qui leur donne naissance est dite substitution nitreuse.

Nomenclature. — Diverses nomenclatures ont été proposées pour ces hydrocarbures ; d'abord on les a supposés constitués par l'union d'un radical monoatomique avec l'hydrogène, et on les a nommés hydrures de ces radicaux.

C'est ainsi que le gaz des marais CH^4 a reçu la formule CH^3H et a été désigné sous le nom d'hydrure de méthyle, que le gaz C^2H^6 a reçu la formule C^2H^5H et a été nommé hydrure d'éthyle... etc.

Plus tard, M. Berthelot a proposé de tirer leurs noms de l'acide monobasique que l'on peut en faire dériver. Le gaz des marais est alors devenu le *formène*; l'hydrure d'éthyle, l'*acétène* et ainsi de suite.

Enfin, MM. Cahours et Pelouze appliquant à ces corps une nomenclature analogue à celle qu'adopta Gerhardt pour les radicaux monoatomiques hydrocarbonés qu'on en dérive, ont proposé de déduire leur nom du nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment. Le gaz des marais devient alors le *protylène*, l'hydrure d'éthyle le *deutylène*..., etc.

Nous donnons ci-dessous les formules de ceux de ces hydrocarbures qui sont connus, avec les noms qui leur correspondent dans ces trois nomenclatures, dont la dernière nous paraît devoir être préférée :

$C\,H^4$.	hydrure de méthyle. . . .	formène. . .	protylène.
$C^2\,H^6$.	hydrure d'éthyle..	acétène.. . .	deutylène.

C^3H^8.	hydrure de propyle. . . .	propionène. .	tritylène.
C^4H^{10}.	hydrure de butyle.	butyrène. . .	tétrylène.
C^5H^{12}.	hydrure d'amyle	valérène. . .	pentylène.
C^6H^{14}.	hydrure d'hexyle..	caproène. .	hexylène.
C^7H^{16}.	hydrure d'heptyle.	œnanthylène	heptylène.
C^8H^{18}.	hydrure d'octyle.	caprylène. .	octylène.
C^9H^{20}.	hydrure de nonyle	pélargonène.	nonylène.
$C^{10}H^{22}$.	hydrure de décyle.		décylène.
$C^{11}H^{24}$.	hydrure d'undécyle. . . .	rutène. . . .	undécylène.
$C^{12}H^{26}$.	hydrure de bidécyle. . . .	laurène. . .	bidécylène.
$C^{13}H^{28}$.	hydrure de tridécyle. . . .	cocinène. . .	tridécylène.
$C^{14}H^{30}$.	hydrure de tétradécyle.. .	mirystène. .	tétradécylène.
$C^{15}H^{32}$.	hydrure de pentadécyle. .	benène. . . .	pentadécylène.
$C^{16}H^{34}$.	hydrure d'hexadécyle . . .	palmitène. .	hexadécylène.

Nous ferons remarquer que les mots hexylène, heptylène, octylène, monylène..., qui sont proposés par MM. Cahours et Pelouze pour désigner les corps $C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}$... sont employés par la plupart des chimistes pour désigner les hydrocarbures :

$$C^6H^{12}, C^7H^{14}, C^8H^{16}, C^9H^{18}...$$

Pour éviter la confusion, et bien que nous considérions les noms proposés par MM. Cahours et Pelouze comme excellents en eux-mêmes, nous nous servirons de préférence des noms qui se trouvent dans la première colonne.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}. — La théorie laisse prévoir pour chaque terme de cette série deux hydrogènes carbonés isomères, l'un saturé et l'autre fonctionnant comme radical biatomique. Ces derniers sont seuls connus jusqu'ici.

Préparation. — 1° Ces hydrocarbures peuvent être obtenus en faisant agir les corps avides d'humidité sur les alcools qui en diffèrent par une molécule d'eau.

$$\underset{\text{ALCOOL ORDINAIRE.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{ETHYLÈNE.}}{C^2H^4}$$

On se sert généralement, pour exécuter cette opération, de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc.

M. Wurtz a constaté que lorsqu'on traite l'alcool amylique $C^5H^{12}O$ par le chlorure de zinc, il se forme, en outre de l'amylène C^5H^{10}, qui

lui correspond, un grand nombre d'homologues supérieurs de ce corps. Nous avons vu que l'on obtient aussi, dans cette réaction, l'hydrure d'amyle C^5H^{12} et ses homologues, en même temps que des hydrocarbures moins hydrogénés que ceux qui répondent à la formule C^nH^{2n}. Ceux-ci ne sont pas connus en détail. Chose singulière, un tel phénomène ne s'observe plus avec l'alcool caprylique $C^8H^{18}O$ qui, bien que plus compliqué que l'alcool amylique, se dédouble beaucoup plus régulièrement que ce dernier, en donnant de l'eau et de l'hexylène C^8H^{16}.

2° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsqu'on chauffe au rouge les acétates et les butyrates. On les isole des produits auxquels ils sont mélangés en les combinant au brome, et on les sépare ensuite de leurs bromures en chauffant ceux-ci à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. M. Berthelot à qui est due la connaissance de cette réaction, a pu obtenir de la sorte l'éthylène, C^2H^4 ; le propylène, C^3H^6 ; le butylène, C^4H^8 et l'amylène, C^5H^{10}.

3° Ces composés prennent encore naissance par l'action du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré sur le cuivre chauffé au rouge.

4° On peut produire un de ces hydrocarbures, l'amylène, en faisant réagir l'éthylure de zinc sur l'iodure d'allyle :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ I \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} (C^2H^5) \\ Zn'' \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Zn'' \\ I^2 \end{matrix}\right\} + 2C^5H^{10}$$

IODURE D'ALLYLE. — ÉTHYLURE DE ZINC. — IODURE DE ZINC. — AMYLÈNE.

5° En faisant agir l'acide iodhydrique sur la mannite, on a obtenu un corps iodé (iodhydrate d'hexylène) répondant à la formule C^6H^{12},HI. Ce corps, traité par l'oxyde d'argent, fournit de l'hexylène :

$$2C^6H^{12}HI + Ag^2O = 2AgI + H^2O + 2C^5H^{12}$$

IODHYDRATE D'HEXYLÈNE. — OXYDE D'ARGENT. — IODURE D'ARGENT — EAU. — HEXYLÈNE.

Par un procédé identique on a pu se procurer le butylène C^4H^8 en partant de l'érythrite au lieu de partir de la mannite.

6° On obtient ces corps en faisant passer les éthers chlorhydriques des alcools correspondants sur de la chaux chauffée au rouge sombre :

$$2C^5H^{11}Cl + CaO = Ca''Cl^2 + H^2O + C^5H^{10}$$

ÉTHER AMYLOCHLORHYDRIQUE. — CHAUX. — CHLORURE DE CALCIUM. — EAU. — AMYLÈNE.

7° M. Berthelot a obtenu le propylène C^3H^6 en faisant passer un mélange de gaz des marais et d'oxyde de carbone dans un tube chauffé au rouge :

$$\underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{CO} + \underset{\text{GAZ DES MARAIS.}}{2CH^4} = \underset{\text{PROPYLÈNE.}}{C^3H^6} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

8° Le même propylène a été préparé par MM. Alexeïeff et Beilstein, au moyen du chloroforme et du zinc éthyle :

$$\underset{\text{CHLOROFORME.}}{2CHCl^3} + \underset{\text{ZINC ÉTHYLE.}}{3(C^2H^5)^2(Zn'')} = \underset{\text{CHLORURE DE ZINC.}}{3ZnCl^2} + \underset{\text{PROPYLÈNE.}}{4C^3H^6} + \underset{\text{GAZ DES MARAIS.}}{2CH^4}$$

9° Les composés connus sous le nom d'oxydes hydratés d'ammoniums quaternaires, qui résultent de la substitution de quatre atomes, d'un radical d'alcool aux quatre atomes d'hydrogène de l'oxyde d'ammonium se dédoublent par la distillation en une ammoniaque ternaire et en un hydrocarbure C^nH^{2n} :

$$\underset{\text{OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}Az(C^2H^5)^4\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{TRIÉTHYLAMINE.}}{Az(C^2H^5)^3} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4}$$

Lorsque plusieurs radicaux différents sont substitués à l'hydrogène de l'ammonium, c'est toujours le moins riche en carbone qui s'élimine à l'état d'hydrogène carboné C^nH^{2n}.

Exceptionnellement, l'hydrate de tétraméthylammonium, au lieu de donner le méthylène par la distillation, fournit l'alcool méthylique et la triméthylamine; cela tient à ce que le méthylène ne peut pas exister isolé :

$$\underset{\text{HYDRATE DE TÉTRAMÉTHYL-AMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}Az(CH^3)^4\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{TRIMÉTHYLAMINE.}}{Az(CH^3)^3} + \underset{\text{ALCOOL MÉTHYLIQUE.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Propriétés. — 1° Les carbures d'hydrogène de cette série font fonction de radicaux biatomiques. Ils s'unissent directement au chlore, au brome ou à l'iode et donnent des composés qui répondent aux formules $C^nH^{2n}Cl^2, C^nH^{2n}Br^2, C^nH^{2n}I^2$.

Ces composés soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse perdent un atome d'hydrogène et un atome de leur métalloïde

halogène en même temps qu'il se produit un sel haloïde de potassium et de l'eau :

$$\underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{POTASSE}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{BROMURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{ÉTHYLÈNE BROMÉ.}}{C^2H^3Br}$$

L'hydrocarbure chloré, bromé ou iodé ainsi produit, peut à son tour fixer Cl^2,Br^2 ou I^2 ; puis on peut enlever à ce nouveau produit une molécule d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, au moyen de la potasse alcoolique. Le corps qui prend naissance peut encore fixer Br^2,Cl^2 ou I^2, puis perdre HBr,HCl ou HI. On peut arriver, par une succession de réactions identiques, à obtenir des composés qui représentent l'hydrocarbure primitif dont tout l'hydrogène est remplacé par du chlore ou ses congénères et les bichlorures, bibromures et biiodures de ces derniers corps.

Prenons l'éthylène comme exemple, on peut en dériver les deux groupes de composés bromés suivants :

Éthylène. . . . . C^2H^4 . Bromure d'éthylène . . . . $C^2H^4Br^2$
Éthylène bromé. . C^2H^3Br. Bromure d'éthylène bromé. . C^2H^3Br,Br^2
Étylène bibromé. . $C^2H^2Br^2$ Bromure d'éthylène bibromé. $C^2H^2Br^2,Br^2$
Éthylène tribromé. C^2HBr^3. Bromure d'éthylène tribromé. C^2HBr^3,Br^2
Éthylène perbromé C^2Br^4.. Bromure d'éthylène perbromé. C^2Br^4,Br^2

Avec les homologues de l'éthylène, on obtiendrait deux groupes de dérivés analogues.

L'hydrocarbure monochloré ou monobromé peut, au lieu de fixer Cl^2 ou Br^2 perdre l'atome de chlore ou de brome qu'il renferme à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et donner naissance à un carbure d'hydrogène d'une autre série. Cette réaction se produit de 130 à 150°, sous l'influence de la potasse alcoolique ou mieux de l'éthylate de soude :

$$\underset{\text{ÉTHYLÈNE BROMÉ.}}{C^2H^3Br} + \underset{\text{ÉTHYLATE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{BROMURE POTASSIQUE.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ALCOOL}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{ACÉTYLÈNE.}}{C^2H^2}$$

Le bromure d'éthylène et ses homologues, traités par l'acétate d'argent ou l'acétate de potasse, perdent leur brome et donnent naissance à des corps qui résultent du remplacement de chaque

atome de brome par le résidu halogénique des acétates $C^2H^3O^2$. Nous verrons plus loin (alcools biatomiques); comment on doit interpréter la formation de ces produits.

Enfin, les bromures $C^nH^{2n}Br^2$ chauffés à 275° avec un mélange d'iodure de potassium, de cuivre et d'eau, perdent leur brome et régénèrent l'hydrogène carboné qui se trouvait dans le bromure. Il se produit aussi dans cette réaction une certaine quantité du carbure saturé correspondant C^nH^{2n+2}, ainsi le bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ donne dans ce cas un mélange d'éthylène C^2H^4 et d'hydrure d'éthyle C^2H^6.

2° Les hydrogènes carbonés C^nH^{n+2} sont susceptibles de s'unir à l'acide sulfurique concentré sous l'influence d'une agitation prolongée :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^4 = \left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE SULFURIQUE. ÉTHYLÈNE. ACIDE ÉTHYLOSULFURIQUE.

Le produit distillé avec de l'eau donne naissance à de l'acide sulfurique régénéré et à un corps qui est, soit un alcool, soit l'isomère d'un alcool.

3° Avec l'acide de Nordhausen, ils donnent des acides sulfo-conjugués isomères des précédents, mais que l'eau bouillante ne décompose pas avec formation d'un alcool.

4° Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique se combinent à ces carbures d'hydrogène. Soumis à l'action de l'oxyde d'argent en présence de l'eau, les composés ainsi formés donnent lieu à deux réactions simultanées. Une portion du corps perd son métalloïde halogène, qui est remplacé par le groupe HO et il se forme un alcool ou plus généralement un pseudoalcool ; une autre portion perd de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique et reproduit l'hydrocarbure générateur :

$$2C^2H^4HI + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2C^2H^6O$$

IODHYDRATE D'ÉTHYLÈNE. OXYDE D'ARGENT. EAU. IODURE D'ARGENT. ALCOOL ORDINAIRE.

$$2C^6H^{12}HI + Ag^2O = 2AgI + 2C^6H^{12}$$

IODHYDRATE D'HEXYLÈNE. OXYDE D'ARGENT. IODURE D'ARGENT. HEXYLÈNE.

[N]OMENCLATURE. — Ceux de ces hydrocarbures qui sont connus, [sont] rangés dans le tableau suivant avec leur nom en regard.

Éthylène	C^2H^4
Propylène	C^3H^6
Butylène	C^4H^8
Amylène	C^5H^{10}
Hexylène	C^6H^{12}
Heptylène	C^7H^{14}
Octylène	C^8H^{16}
Nonylène	C^9H^{18}
Décylène	$C^{10}H^{20}$
Undécylène	$C^{11}H^{22}$
Cétène	$C^{16}H^{32}$
Cératène (paraffine)	$C^{27}H^{54}$
Mélène	$C^{30}H^{60}$

[H]ydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}. [L]a théorie indiquerait ici trois isomères pour chaque terme, [mai]s jusqu'ici on n'en connaît qu'un seul ; les carbures d'hydro[gèn]e qui, tout en présentant la composition indiquée seraient satu[rés] ou fonctionneraient comme radicaux biatomiques, n'ont pas été [enc]ore obtenus. On connait seulement ceux de ces corps qui se com[port]ent comme des radicaux tétratomiques.

[P]RÉPARATION. — Il n'y a qu'un seul procédé général de prépara[tion] de ces corps, il consiste à chauffer les dérivés monobromés des [hyd]rocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}, avec l'éthylate de [sou]de à la température de 130 ou 150° :

$$C^nH^{2n-1}Br + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\} + C^nH^{2n-2}$$

(ÉTHYLATE DE SOUDE. — ALCOOL. — BROMURE DE SODIUM.)

[Q]uand ces hydrocarbures sont liquides, on les sépare de l'excès [d'al]cool au moyen de l'eau et l'on achève de les purifier par la dis[tilla]tion.

[L]orsqu'ils sont gazeux, on les fait arriver dans une solution de [pr]otochlorure de cuivre dans l'ammoniaque; il se forme alors un [pré]cipité qui contient du cuivre et qui est très-explosible. Ce préci-

pité lavé avec soin et traité par l'acide chlorhydrique, fournit le gaz à l'état de pureté. Ceux de ces hydrocarbures qui sont liquides ne donnent lieu à aucune réaction en présence du protochlorure de cuivre ammoniacal.

PROPRIÉTÉS. — 1° Agités avec de l'acide sulfurique concentré, ces corps sont absorbés. En distillant le liquide avec de l'eau, on obtient un produit qui représente l'hydrocarbure primitif auquel s'est ajoutée une molécule d'eau. Ce produit est un alcool ou un isomère d'un alcool. L'action de l'acide sulfurique a été seulement bien étudiée sur l'acétylène.

2° Traités par les acides bromhydrique, iodhydrique et probablement aussi chlorhydrique, ces hydrocarbures absorbent une ou deux molécules de ces corps. Les dibromhydrates et diiodhydrates produits ont la même composition que les dibromures dérivés des carbures d'hydrogène correspondants de la série C^nH^{2n}. Comme le montre l'égalité suivante :

$$C^nH^{2n-2} + 2HBr = C^nH^{2n}Br^2$$

Mais ces deux classes de corps sont isomères et non identiques.

Or, les bromures des hydrocarbures C^nH^{2n} pouvant se transformer en alcools diatomiques, il est probable que les bibromhydrates dont nous parlons en ce moment pourront fournir des corps isomères de ces alcools. Ceci est même à peu près certain, si l'on considère que M. Wurtz a obtenu un résultat semblable en partant d'un hydrocarbure C^6H^{10}, le diallyle, qui, s'il n'est pas identique avec eux, est au moins très-rapproché par ses propriétés de ceux dont nous nous occupons ici.

3° Ces hydrocarbures se combinent, soit à une, soit à deux molécules de brome, en donnant les composés $C^nH^{2n-2}Br^2$ et $C^nH^{2n-2}Br^4$, dont le second est souvent cristallisé ; en étudiant les bromures de cet ordre obtenus à l'aide du valérylène C^5H^8, M. Reboul a observé que sous l'influence de la potasse en solution alcoolique, le dérivé $C^5H^8Br^2$ perd d'abord une molécule d'acide bromhydrique en donnant le bromure C^5H^7Br, puis une seconde molécule de cet acide en se transformant en un hydrocarbure nouveau C^5H^6.

4° Ceux de ces hydrocarbures qui sont gazeux donnent, soit en présence du nitrate d'argent, soit en présence du chlorure de cuivre ammoniacal, un précipité détonant. Ce précipité, dans la constitu-

tion duquel entre le métal employé, régénère le gaz sous l'influence de l'acide chlorhydrique,

Nomenclature. — Jusqu'ici on ne connaît sûrement que quatre de ces hydrocarbures, ce sont :

L'acétylène.	C^2H^2	(Berthelot.)
L'allylène.	C^3H^4	(Sawitsch.)
Le crotonylène.	C^4H^6	(Caventou.)
Le valérylène.	C^5H^8	(Reboul.)

A ces corps il faut joindre un hydrocarbure C^6H^{10}, récemment obtenu par M. Caventou. Cet hydrocarbure n'est pas identique, comme on aurait pu le croire, mais simplement isomérique avec le diallyle $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}$. Toutefois les différences qui existent entre ces corps portent surtout sur leurs propriétés physiques. Les propriétés chimiques sont les mêmes, ainsi le diallyle s'unit directement à une ou deux molécules de brome ou d'acide iodhydrique, à la manière, de l'acétylène et de ses homologues.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-4}. — A chaque terme de cette série on devrait trouver quatre termes, un saturé, un second biatomique, un troisième tétratomique et un quatrième hexatomique. De fait, on connait l'essence de térébenthine et ses isomères, qui constituent des radicaux tétratomiques et parmi lesquels se trouvent peut-être aussi des radicaux biatomiques; de plus, l'hydrocarbure C^5H^6, récemment découvert par M. Reboul, et dont nous avons parlé à l'occasion des hydrocarbures de la série précédente, paraît, d'aprés son mode de formation, devoir être hexatomique.

Dans cette série, l'essence de térébenthine et ses isomères étant seuls bien connus, nous ne nous occuperons que d'eux.

Essence de térébenthine. — On extrait du pinus maritima dans les Landes et du pinus australis dans le sud des États-Unis un hydrocarbure, dont la formule est $C^{10}H^{16}$. Les hydrocarbures de ces deux provenances, ne sont cependant pas identiques; l'un, celui des Landes est connu sous le nom d'essence française et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière, celui d'Amérique a reçu le nom d'essence anglaise et tourne à droite. Du reste, ces essences ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire.

Un grand nombre de végétaux contiennent des essences isomères ou polymères de l'essence de térébenthine, celles de ces essences qui répondent à la formule $C^{10}H^{16}$, se confondent tellement par leurs propriétés chimiques avec l'essence de térébenthine et celles qui répondent à une formule multiple ont tant de rapports avec les polymères que l'on obtient en modifiant cette dernière, que faire l'étude de ce corps c'est faire l'étude de tous ces hydrocarbures, qui n'en diffèrent guère que par des caractères physiques.

Propriétés. — 1° L'essence de térébenthine, exposée à l'air, absorbe de l'oxygène qui acquiert les propriétés de l'ozone, puis cet oxygène entre en combinaison avec elle et il se forme des produits résineux. L'action des oxydants énergiques transforme cet hydrocarbure en certains acides peu connus.

2° Lorsqu'on soumet l'essence de térébenthine à l'action d'une température de 200 à 250°, elle subit une transformation. En la distillant ensuite on parvient à en séparer deux corps, l'un bout de 176 à 178° et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière, on le nomme isotérébenthène ou austrapyrolène ; l'autre volatil au-dessus de 360 est également lévogyre, il est connu sous les noms de métatérébenthène ou de dipyrolène. Le premier de ces hydrocarbures a pour formule $C^{10}H^{16}$, comme l'essence dont il dérive ; le second doit être écrit $C^{20}H^{32}$.

3° Traitée par le fluorure de bore ou l'acide sulfurique concentré, l'essence de térébenthine se transforme en deux carbures d'hydrogène inactifs. L'un volatil à 160°, comme l'essence dont il dérive, a pour formule $C^{10}H^{16}$ et a reçu le nom de térébène ; l'autre volatil à une température très-élevée répond à la formule $C^{20}H^{32}$, on le connait sous les noms de colophène ou de ditérébène.

4° En faisant agir le stéarate de soude à 200° sur un composé solide d'acide chlorhydrique et d'essence de térébenthine, que nous étudierons bientôt sous le nom de monochlorhydrate de cette essence, on régénère un carbure dont la formule est $C^{10}H^{16}$. Ce corps a reçu le nom de camphène, il est cristallisé et tourne à gauche ou à droite selon qu'il dérive de l'essence française ou de l'essence anglaise ; en substituant dans sa préparation l'acétate au stéarate de soude, on obtient le même hydrocarbure, mais alors il est inactif.

Le camphène, soumis à l'action catalytique du noir de platine pa-

rait s'oxyder; il serait possible qu'il se formât, dans ce cas, du camphre des laurinées :

$$2C^{10}H^{16} + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2C^{10}H^{16}O$$

CAMPHÈNE. OXYGÈNE. CAMPHRE DES LAURINÉES.

5° L'acide chlorhydrique est susceptible de se combiner à l'essence de térébenthine en plusieurs proportions. Lorsqu'on fait agir sur cette essence un courant d'acide chlorhydrique gazeux, on obtient un produit qui a pour formule $C^{10}H^{16},HCl$. C'est le monochlorhydrate de térébenthène; si, au contraire, on fait agir sur l'essence une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique et qu'on prolonge l'action pendant plusieurs semaines, il se dépose des cristaux qui ont pour formule $C^{10}H^{16},2HCl$, et que l'on nomme bichlorhydrate de terpilène. Ce bichlorhydrate peut s'obtenir au moyen de l'acide gazeux, en substituant l'essence de citron à son isomère l'essence de térébenthine; on l'appelle encore pour cette raison bichlorhydrate de citrène.

En faisant agir l'acide chlorhydrique sur le térébène, on obtient un corps qui répond à la formule $(C^{10}H^{16})^2,HCl = C^{20}H^{32},HCl$; c'est le sous-chlorhydrate d'essence de térébenthine ou chlorhydrate de ditérébène.

Enfin, lorsqu'on dirige un courant d'acide chlorhydrique à travers une solution d'essence de térébenthine dans l'acide acétique, on obtient un chlorhydrate appelé chlorhydrate intermédiaire ou chlorhydrate de dipyrolène; ce corps a pour formule $C^{20}H^{32},3HCl$.

6° Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent naissance aux mêmes dérivés que l'acide chlorhydrique, toutefois le biiodhydrate a été obtenu par un procédé différent.

7° Lorsqu'on cherche à préparer les mono et bichlorhydrates, les mono et bibromhydrates, et le mono-iodhydrate d'essence de térébenthine, on obtient toujours de chacun de ces corps deux isomères, l'un liquide, l'autre solide et cristallisé. Le monochlorhydrate cristallisé a été désigné sous le nom impropre de camphre artificiel, et le bichlorhydrate cristallisé sous celui de camphre de citron.

8° Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois à l'air libre un mélange d'alcool, d'acide azotique et d'essence de térébenthine, il se dépose un hydrate cristallisé qui a pour formule $C^{10}H^{16},2H^2O,+aq$ et

qu'on appelle terpine. Sous l'influence de la chaleur, la terpine perd son eau de cristallisation. Les eaux mères d'où la terpine s'est déposée contiennent un isomère liquide de ce corps.

9° Lorsqu'on abandonne le mélange précédent pendant plusieurs mois dans un vase hermétiquement bouché, en ayant soin que la masse soit agitée durant tout ce temps, il se produit un monohydrate liquide répondant à la formule $C^{10}H^{16},H^2O$.

10° La terpine, sous l'influence d'une faible proportion d'acide sulfurique, se transforme en un autre hydrate qui a reçu le nom de terpinole et dont la formule est $C^{20}H^{32},H^2O$. Toutefois, il est plus facile d'obtenir ce composé en faisant réagir la potasse alcoolique sur le bichlorhydrate de citrène ou l'acétate d'argent sur le bibromhydrate; la réaction, dans ce dernier cas, paraît exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{BIBROMHYDRATE DE CITRÈNE.}}{2C^{10}H^{18}Br^2} + \underset{\text{ACÉTATE D'ARGENT.}}{4C^2H^3AgO^2} = \underset{\text{BROMURE D'ARGENT.}}{4AgBr} + \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{2C^2H^4O^2}$$

$$+ \underset{\text{ANHYDRIDE ACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{TERPINOLE.}}{C^{20}H^{34}O} \quad \text{(Oppenheim.)}$$

11° La terpine, soumise à l'action du chlorure, du bromure ou de l'iodure de phosphore, donne naissance au bichlorhydrate, au bibromhydrate ou au biiodhydrate de citrène. Le biiodhydrate n'a été obtenu que de cette manière ;

12° La terpine chauffée, avec l'anhydride acétique, peut, lorsque la température est bien ménagée, donner lieu à une double décomposition, par suite de laquelle un de ses atomes d'hydrogène est remplacé par le radical acétyle C^2H^3O. Le corps ainsi produit est de la nature de ceux que nous étudierons plus loin sous le nom d'éthers composés, dans le chapitre consacré aux alcools, et il démontre la nature alcoolique de la terpine. Sa formule est $C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2$; il se forme d'après l'équation ;

$$\underset{\text{TERPINE.}}{C^{10}H^{20}O^2} + \underset{\text{ANHYDRIDE ACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{TERPINE MONOACÉTIQUE.}}{C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2}$$

Résumé théorique des dérivés de l'essence de térébenthine. — L'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ est tétratomique, il peut donc s'unir à 4 atomes monoatomiques, c'est-à-dire à deux molécules d'acides

chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; de là les bichlorhydrates, le bibromhydrate et le biiodhydrate; mais il peut aussi ne s'unir qu'à une seule molécule de ces acides, c'est-à-dire à 2 atomes monoatomiques : de là le monochlorhydrate, le monobromhydrate et le mono-iodhydrate.

En se doublant, le radical tétratomique $C^{10}H^{16}$ perd, à la manière de tous les radicaux polyatomiques, une partie de sa capacité de saturation, et forme l'hydrocarbure $C^{20}H^{32}$ qui est hexatomique. Cet hydrocarbure est le radical du chlorhydrate et du bromhydrate intermédiaire $C^{20}H^{32},3HCl$...

En sa qualité d'hexatomique, l'hydrocarbure $C^{20}H^{32}$ devrait pouvoir produire des composés non saturés avec 4 ou 2 atomes monoatomiques. Les composés avec 4 radicaux monoatomiques sont encore inconnus. Mais on connait ceux qui renferment deux de ces radicaux seulement; ce sont le sous-chlorhydrate, le sous-bromhydrate et le sous-iodhydrate, $C^{20}H^{32},HCl$...

Si dans les divers chlorhydrates on remplace chaque atome de chlore par le résidu HO, on aura les formules des divers hydrates que nous avons signalés, on obtiendra en outre la formule d'un hydrate inconnu, qui correspondrait au chlorhydrate intermédiaire. Nous donnons ci-dessous le tableau des divers dérivés de l'essence de térébenthine, d'après la théorie précédente. Les corps qui existent sous les deux modifications solide et liquide ont été désignés par les lettres grecques α et β, dont leurs formules sont suivies.

HYDROCARBURES $C^{10}H^{16\,iv}$. $\alpha\beta$		HYDROCARBURES $C^{20}H^{32\,vi}$.	
COMPOSÉS NON SATURÉS.	COMPOSÉS SATURÉS.	COMPOSÉS NON SATURÉS.	COMPOSÉS SATURÉS.
$C^{10}H^{17}Cl, \alpha\beta$ MONO-CHLORHYDRATE.	$C^{10}H^{18}Cl^2, \alpha\beta$ BICHLORHYDRATE.	$C^{20}H^{33}Cl$ SOUS-CHLORHYDRATE.	$C^{20}H^{33}Cl^3$ CHLORHYDRATE INTERMÉDIAIRE.
$C^{10}H^{17}Br, \alpha\beta$ MONO-BROMHYDRATE.	$C^{10}H^{18}Br^2, \alpha\beta$ B. BROMHYDRATE.	$C^{20}H^{33}Br$ SOUS-BROMHYDRATE.	$C^{20}H^{33}Br^3$ BROMHYDRATE INTERMÉDIAIRE.
$C^{10}H^{17}I, \alpha\beta$ MONO-IODHYDRATE.	$C^{10}H^{18}I^2$ BIIODHYDRATE.	$C^{20}H^{33}I$ SOUS-IODHYDRATE.	
$C^{10}H^{18}O$, MONO-HYDRATE.	$C^{10}H^{20}O^2, \alpha\beta$ BIHYDRATE (TERPINE.)	$C^{20}H^{34}O$ TERPINOLE	
	$C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2$ TERPINE MONOACÉTIQUE.		

Essences isomères de l'essence de térébenthine. — Les essences d'athamanta, de bergamote, de bornéo, de bouleau, de camomille, de caoutchouc, de carvi, de citron, de coriandre, d'élémi, de gaulteria (hydrocarbonée), de genièvre, de girofle (hydrocarbonée), de gomart, de houblon, d'impératoire, de laurier, d'orange, de persil, de poivre, de sabine, de tolu, de thym, de valériane, et d'autres encore, présentent, comme l'essence de térébenthine, la formule $C^{10}H^{16}$.

Les essences de copahu et de cubèbe paraissent avoir une formule multiple de celle-ci, $C^{20}H^{32}$ probablement.

Hydrocarbures qui répondent à la formule $C^{n}H^{2n-6}$. — Dans cette série, la théorie fait prévoir pour chaque terme l'existence de cinq hydrocarbures isomères différents par leur atomicité, qui pourrait varier de 0 à 8.

De fait, on y connaît un hydrocarbure hexatomique, la benzine, un hydrocarbure saturé, le toluène, et quelques autres hydrocarbures dont la capacité de saturation n'est point encore fixée.

Préparation. — 1° On prépare les hydrocarbures de cette série en faisant agir la chaux au rouge sombre sur les acides monoatomiques, dont ils diffèrent par CO^2, ou sur les acides biatomiques, dont ils diffèrent par C^2O^4 :

$C^7H^6O^2$	+	CaO	=	$CCaO^3$	+	C^6H^6
ACIDE BENZOÏQUE.		CHAUX.		CARBONATE DE CHAUX.		BENZINE.
$C^8H^6O^4$	+	$2CaO$	=	$2CCaO^3$	+	C^6H^6
ACIDE PHTALIQUE		CHAUX.		CARBONATE DE CHAUX.		BENZINE.

Ce mode de préparation est tout à fait semblable à l'un de ceux que nous avons indiqués comme propres à donner le gaz des marais et ses homologues.

2° On prépare ces hydrocarbures en soumettant les alcools correspondants à l'action de la potasse alcoolique. Ce second procédé n'a été essayé que pour le toluène :

$3C^7H^8O$	+	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	=	$C^7H^5KO^2$	+	$2C^7H^8$	+	$2H^2O$
ALCOOL BENZYLIQUE.		POTASSE.		BENZOATE DE POTASSE.		TOLUÈNE.		EAU.

3° Un hydrocarbure de cette série a été obtenu par la déshydra-

tation du camphre au moyen du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique :

$$\underset{\text{CAMPHRE DE LAURINÉES.}}{C^{10}H^{16}O} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{CYMÈNE.}}{C^{10}H^{14}}$$

Le même hydrocarbure, ou tout au moins un isomère, se rencontre dans un produit naturel, l'essence de cumin.

4° Ces divers hydrocarbures existent dans les huiles qui proviennent de la distillation de la houille, ainsi que dans celle que l'on sépare de l'esprit-de-bois brut en traitant ce produit par l'eau.

5° D'après M. Riche, on obtient la benzine en soumettant le chlorure de phényle à l'action du sodium :

$$\underset{\text{CHLORURE DE PHÉNYLE.}}{2C^6H^5Cl} + \underset{\text{SODIUM.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORURE DE SODIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{BENZINE.}}{C^6H^6} + \underset{\text{PHÉNYLÈNE.}}{C^6H^4}$$

Il est probable que les homologues du chlorure de phényle traités par le sodium fourniraient les homologues de la benzine par une réaction analogue.

PROPRIÉTÉS. — On ne connaît bien que les propriétés de la benzine et du toluène. Ces hydrocarbures paraissent appartenir à deux séries homologues isomères, leurs propriétés sont différentes et exigent une étude séparée.

1° La benzine est un radical hexatomique susceptible de s'unir directement à 2, 4 ou 6 atomes de chlore ou de brome, les produits d'addition en présence de la potasse alcoolique, perdent la moitié de leur chlore ou de leur brome à l'état d'acides chlorhydrique ou bromhydrique.

La benzine ne se combine pas aux acides chlorhydrique et iodhydrique, l'expérience n'a pas été tentée avec l'acide bromhydrique mais le résultat serait sans doute le même.

Soumise à l'action de l'acide azotique, la benzine échange 1 atome d'hydrogène contre 1 atome d'hypoazotide. Le produit formé a reçu le nom de nitro-benzine :

$$\underset{\text{BENZINE.}}{C^6H^6} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{AzHO^3} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{NITROBENZINE.}}{C^6H^5(AzO^2)}$$

2° Le toluène ne se combine jamais directement au chlore ou au

brome; en présence de ces métalloïdes il donne seulement lieu à des phénomènes de substitution. Il ne se combine pas non plus aux hydracides, c'est donc un hydrocarbure saturé.

Soumis à l'influence de l'acide azotique, le toluène se transforme en nitro-toluène :

$$\underset{\text{TOLUÈNE.}}{C^7H^8} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{AzHO^3} = \underset{\text{NITROTOLUÈNE.}}{C^7H^7(AzO^2)} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

Les différences qui existent entre la capacité de saturation de deux corps homologues aussi voisins que le toluène et la benzine sont un puissant argument en faveur de l'hypothèse que nous avons faite sur la saturation des hydrogènes carbonés.

NOMENCLATURE. — On connaît jusqu'ici cinq termes de cette série. Ce sont :

La benzine.	C^6H^6
Le toluène.	C^7H^8
Le xylène	C^8H^{10}
Le cumène.	C^9H^{12}
Le cymène.	$C^{10}H^{14}$

Sous le nom de cumène et de cymène on a réuni plusieurs hydrocarbures qui paraissent être différents bien qu'ils aient été peu étudiés. En outre, en faisant agir des agents déshydratants sur l'acétone, on obtient un composé qui a été reconnu isomère du cumène et que l'on nomme mésitylène.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}. — Dans cette série, on ne connait que le phénylène C^6H^4, le cinnamène C^8H^8 et deux isomères de ce dernier corps, le styrol et le métastyrol. Le phénylène ayant été à peine étudié, nous ne pouvons parler ici que du cinnamène et de ses isomères.

PRÉPARATION. — On obtient le cinnamène en soumettant ensemble à la distillation un mélange de 1 partie d'acide cinnamique et 4 parties de baryte :

$$\underset{\text{ACIDE CINNAMIQUE.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{BARYTE.}}{BaO} = \underset{\text{CINNAMÈNE.}}{C^8H^8} + \underset{\text{CARBONATE DE BARYTE.}}{CBaO^3}$$

Le styrol s'obtient en distillant le styrax avec de l'eau chargée de carbonate de soude ; chauffé à 200°, il se convertit en un poly-

mère solide le métastyrol. Ce dernier, soumis à la distillation, régénère le styrol.

Propriétés. — Le cinnamène et le styrol sont attaqués par le brome et le chlore. Ils donnent naissance à un bibromure ou à un bichlorure $G^8H^8Br^2$ ou $G^8H^8Cl^2$. Ces nouveaux corps traités par la potasse alcoolique paraissent perdre HCl ou HBr et laisser du cinnamène chloré ou bromé ; nous devons donc envisager le cinnamène comme faisant fonction de radical biatomique. Quant au styrol, Laurent prétend avoir obtenu, en le soumettant à l'action du chlore, un hexachlorure bichloré $G^8H^6Cl^2Cl^6$. Ce fait mérite confirmation ; s'il se vérifie il nous obligera à admettre l'hexatomicité du styrol, et comme il paraît impossible d'obtenir un composé analogue avec le cinnamène, on aurait là deux isomères d'atomicité différente, ce qui viendrait à l'appui de notre manière de voir.

Le métastyrol est solide, ne réagit que très-difficilement sur le brome et a évidemment une formule multiple de G^8H^8, mais cette formule n'est pas encore déterminée. Tous ces hydrocarbures soumis à l'action de l'acide azotique donnent naissance à des dérivés nitrés de substitution.

Hydrocarbures qui répondent à la formule G^nH^{-10}. — On ne connaît jusqu'ici dans cette série qu'un hydrocarbure peu étudié, qui se prépare en déshydratant la cholestérine et dont la formule est $G^{26}H^{42}$. Il est probable qu'on en obtiendrait un autre en chauffant le cinnamène bromé avec de l'éthylate de soude.

Hydrocarbures qui répondent à la formule G^nH^{2n-12}. — A cette série appartiennent seulement la naphtaline $G^{10}H^8$ et ses isomères.

La naphtaline est un hydrocarbure solide qui se produit accidentellement dans la fabrication du gaz de l'éclairage. Elle s'unit directement à quatre atomes de brome ou de chlore ; au delà de ce terme, ces métalloïdes donnent naissance à des produits de substitution ; les tétrachlorures et tétrabromures de naphtaline sont donc saturés et nous sommes, par suite, en droit d'admettre que si l'on y substituait de l'hydrogène au chlore ou au brome, le carbure d'hydrogène $G^{10}H^{12}$ que l'on obtiendrait serait un hydrocarbure saturé.

La distillation sèche du benzoate de chaux produit, selon M. Chancel, deux isomères de la naphtaline, mais on n'a pas eu jusqu'ici une quantité de ces corps suffisante pour en faire l'histoire dé-

taillée et par suite on ignore quelle est leur capacité de saturation.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}. — Dans cette série se place le stilbène $C^{14}H^{12}$, que l'on prépare en distillant l'aldéhyde benzoïque sulfurée.

En dehors de ces séries, on ne connait aucun hydrocarbure avec certitude. On a signalé, il est vrai, un composé qui répondrait à la formule $C^{32}H^{32}$, c'est-à-dire à la formule générale C^nH^{2n-32}, mais l'existence d'un tel corps est pour le moins extrêmement douteuse.

RADICAUX HYDROCARBONÉS

Chaque hydrocarbure saturé en perdant un, deux,... *n* atomes d'hydrogène, donne naissance à des radicaux monoatomiques, biatomiques. etc. Nous devons étudier : 1° ces radicaux en eux-mêmes; 2° les produits qu'ils fournissent en se substituant dans les types. Pour plus d'unité nous rattacherons tous ces produits aux hydrates de ces radicaux, c'est-à-dire aux alcools. Cette étude sera donc naturellement divisée en deux parties : 1° radicaux en eux-mêmes; 2° alcools. Nous étudierons cependant à part les dérivés de ces radicaux qui appartiennent au type ammoniaque.

Radicaux en eux-mêmes. — RADICAUX D'ATOMICITÉ IMPAIRE. — Lorsqu'on soumet les iodures de ces radicaux à l'action du zinc, il s'élimine de l'iode à l'état d'iodure de zinc et un hydrocarbure est mis en liberté :

$$\underset{\text{IODURE D'ÉTHYLE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ZINC.}}{Zn} = \underset{\text{IODURE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix} Zn \\ I^2 \end{matrix}\right\}} + C^4H^{10}$$

Des carbures d'hydrogène identiques aux précédents s'obtiennent encore lorsqu'on soumet à l'électrolyse les sels de potasse, des acides monoatomiques; seulement, dans ce cas, l'hydrocarbure obtenu n'est point celui que donnerait l'iodure dérivé de l'alcool correspondant à l'acide employé, mais bien son deuxième homologue inférieur.

Ainsi, pendant que l'iodure d'éthyle donne l'hydrocarbure C^4H^{10}, l'électrolyse de l'acétate de potasse fournit le composé C^2H^6 :

H^2O	+	$2C^2H^3KO^2$	=	CK^2O^3	+	H^2	+	CO^2	+	C^2H^6
EAU.		ACÉTATE DE POTASSE.		CARBONATE DE POTASSE.		HYDROGÈNE.		ANHYDRIDE CARBONIQUE.		

Jusqu'à ces derniers temps, on a considéré ces hydrocarbures comme les radicaux monoatomiques libres. On avait alors, par exemple, au lieu de C^4H^{10}, $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$, au lieu de C^2H^6, $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}$ correspondant à $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, des expériences récentes sont venues mettre en doute la constitution qu'on attribuait à ces composés, peut-être leur molécule est-elle simple et doivent-ils être placés à côté des séries d'hydrocarbures que nous avons étudiés et dont ils ne seraient, dans ce cas, que des isomères physiques.

Ainsi, dans cette manière de voir, le méthyle libre C^2H^6 serait un simple isomère physique de l'hydrure d'éthyle, l'éthyle libre C^4H^{10} serait un isomère physique de l'hydrure de butyle, etc.

Les radicaux monoatomiques hydrocarbonés n'existent donc peut-être pas à l'état de liberté, et se trouvent seulement dans le groupe des composés qui en dérivent.

On ne connaît jusqu'ici que deux séries de radicaux monoatomiques, ce sont :

PREMIÈRE SÉRIE

Le méthyle	CH^3
L'éthyle	C^2H^5
Le propyle	C^3H^7
Le butyle	C^4H^9
L'amyle	C^5H^{11}
L'hexyle	C^6H^{13}
L'heptyle	C^7H^{15}
L'octyle	C^8H^{17}
Le nonyle	C^9H^{19}
Le décyle	$C^{10}H^{21}$
L'undécyle	$C^{11}H^{23}$
Le bidécyle	$C^{12}H^{25}$

Le tridécyle	$C^{13}H^{27}$
Le tétradécyle	$C^{14}H^{29}$
Le pentadécyle	$C^{15}H^{31}$
L'hexadécyle	$C^{16}H^{33}$
Le céryle.	$C^{27}H^{55}$
Le myricyle	$C^{30}H^{61}$

DEUXIÈME SÉRIE

Le phényle.	C^6H^5
Le benzyle.	C^7H^7
Le tolyle.	C^8H^9
Le xylényle.	C^9H^{11}
Le cumyle	$C^{10}H^{13}$

Les radicaux monoatomiques des autres séries ne sont pas connus. On décrit, il est vrai, des alcools monoatomiques appartenant à ces séries intermédiaires, mais ces alcools sont tous des corps non saturés dans lesquels fonctionnent des radicaux d'atomicité supérieure à 1.

Les radicaux triatomiques connus sont peu nombreux, on les rencontre soit dans des alcools monoatomiques, où ils se comportent eux-mêmes comme monoatomiques, c'est-à-dire où ils ne sont pas saturés, soit dans des alcools triatomiques; on connaît les suivants :

Le radical du chloroforme.	CH'''
L'acétylényle	$C^2H^3{'''}$
L'allyle	$C^3H^5{'''}$
Le valérylényle.	$C^5H^9{'''}$
Le radical innominé.	$C^6H^{11}{'''}$
Le radical de l'alcool cinnamique . . .	$C^9H^9{'''}$

On ne connaît également qu'un très-petit nombre de radicaux pentatomiques, ce sont : le radical C^6H^7 qui fonctionne dans la pinite $\left.\begin{matrix}C^6H^7\\H^5\end{matrix}\right\}O^5$, et le radical $C^{10}H^7$ dérivé de la naphtaline tétratomique par l'élimination de H, et dont l'hydrate non saturé $\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\H\end{matrix}\right\}O$ paraît avoir été découvert récemment.

Il est possible que le radical $G^{10}H^{17}$ du camphre de Bornéo appartienne aussi à cette classe, mais sa capacité de saturation est imparfaitement connue.

Il n'existe jusqu'à ce jour aucun corps dans lequel fonctionnent des radicaux hydrocarbonés d'une atomicité impaire supérieure à cinq.

Radicaux hydrocarbonés d'atomicité paire. — Nous avons étudié complétement ces radicaux en traitant des diverses séries d'hydrocarbures, nous n'y reviendrons pas ici.

ALCOOLS

On désigne sous le nom d'alcools des hydrates de radicaux hydrocarbonés qui sont susceptibles d'échanger nH^2 contre $n\Theta$ en donnant naissance à des acides, et dans lesquels l'hydrogène typique est remplaçable par des radicaux acides. Les alcools peuvent contenir des quantités très-variables d'hydrogène typique, c'est-à-dire présenter des atomicités diverses. On en connaît dont l'atomicité s'élève jusqu'à 6.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Les alcools monoatomiques contiennent un seul atome d'hydrogène typique. Cet hydrogène peut être remplacé, soit par le radical de l'alcool lui-même : il se produit alors un éther proprement dit; soit par le radical d'un autre alcool : il se produit dans ce cas un éther mixte; soit par un radical acide, et l'on a un éther composé.

De plus, ces alcools peuvent échanger le groupe $H\Theta$ contre le chlore, le brome, l'iode et le fluor, et donner naissance aux éthers dits simples.

On peut donc établir que si les alcools sont des oxydes hydratés d'hydrocarbures, les éthers proprement dits en sont les anhydrides, les éthers mixtes, les anhydrides doubles; les éthers simples, les sels haloïdes, et les éthers composés, les sels oxygénés.

Préparation. — Les alcools monoatomiques peuvent s'obtenir soit

au moyen des hydrocarbures saturés correspondants, soit au moyen des hydrogènes carbonés qui fonctionnent comme des radicaux d'atomicité impaire, soit au moyen des aldéhydes, soit au moyen des ammoniaques composées, soit enfin au moyen des glycols.

Premier procédé. — Pour préparer les alcools au moyen des hydrocarbures saturés, on traite ceux-ci par le chlore ou le brome. On obtient un produit de substitution monochloré ou monobromé qui est identique avec le chlorure ou le bromure du radical alcoolique correspondant. Ce produit, soumis à l'action de l'acétate d'argent ou de potasse, fournit l'éther acétique (acétate du radical alcoolique), et l'éther acétique traité par la potasse, se résout en acétate de potasse et en alcool :

1° $$\underset{\text{HYDRURE DE MÉTHYLE.}}{CH^4} + \underset{\text{CHLORE.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CHLORURE DE MÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2° $$\underset{\text{CHLORURE DE MÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACÉTATE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{ACÉTATE DE MÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{CHLORURE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

3° $$\underset{\text{ACÉTATE DE MÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ALCOOL MÉTHYLIQUE}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Deuxième procédé. — Les hydrogènes carbonés qui jouent le rôle de radicaux d'atomicité paire peuvent s'unir, selon leur capacité de saturation à une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. Si on les combine à une seule molécule de ces acides, on obtient des corps qu'on transforme ensuite en alcools, par l'action successive de l'acétate d'argent et de la potasse, comme dans le cas précédent :

$$\underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4\prime\prime}} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLE.}}{C^2H^5Cl}$$

M. Berthelot, à qui est due la découverte de ce procédé, l'avait cru général. Mais M. Wurtz a reconnu depuis qu'il n'en est point ainsi.

L'alcool ordinaire peut seul être préparé de cette manière; dans tous les autres cas on obtient des isomères des vrais alcools (*voy.* Pseudo-alcools).

On peut encore transformer les hydrocarbures en alcools en les combinant à l'acide sulfurique concentré et distillant ensuite le produit avec de l'eau :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^{4\prime\prime} = \left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE SULFURIQUE. — ÉTHYLÈNE. — ACIDE ÉTHYL-SULFURIQUE.

$$\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ACIDE ÉTHYL-SULFURIQUE. — EAU. — ACIDE SULFURIQUE. — ALCOOL.

Cette méthode parait aussi donner des pseudo-alcools, excepté dans le cas de l'alcool ordinaire. Du reste, elle est moins générale que la précédente. L'acide sulfurique modifie, en effet, certains hydrocarbures et les transforme en des polymères sur lesquels il n'a plus d'action.

Troisième procédé. — On peut préparer les alcools à l'aide des aldéhydes par deux méthodes.

La première consiste à faire agir la potasse alcoolique sur l'aldéhyde; il se forme un sel de potasse de l'acide correspondant à cette aldéhyde ainsi que l'alcool de la même série :

$$2C^7H^6O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — POTASSE. — BENZOATE DE POTASSE. — ALCOOL BENZYLIQUE.

Cette méthode n'est applicable qu'aux alcools qui dérivent des hydrocarbures à formule générale C^nH^{2n-6} (série aromatique); pourtant, en la modifiant un peu et en remplaçant la potasse alcoolique par la chaux éteinte, M. Fittig est arrivé à transformer l'aldéhyde valérique $C^5H^{10}O$ en alcool amylique $C^5H^{12}O$.

La seconde méthode consiste à faire agir sur les aldéhydes l'hydrogène naissant développé au moyen de l'amalgame de sodium. Elle réussit non-seulement avec les aldéhydes, mais encore avec des isomères de ces corps. Ainsi on obtient l'alcool ordinaire en faisant

agir l'hydrogène naissant indistinctement sur l'aldéhyde, ou sur son isomère l'oxyde d'éthylène :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE OU OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ALCOOL.}}{C^2H^6O}$$

Quatrième procédé. — Lorsqu'on traite l'ammoniaque par de l'acide azoteux, on obtient de l'eau et de l'azote libre :

$$\underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}}$$

Or, si l'on suppose qu'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque soit remplacé par un radical d'alcool, comme cela a lieu dans les ammoniaques composées, il est évident qu'une des deux molécules d'eau qui se forment dans la réaction devra avoir un de ses atomes d'hydrogène remplacé par le même radical :

$$\underset{\text{ÉTHYLAMINE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}}$$

Dans ce cas, l'alcool obtenu se transforme, au contact de l'excès d'acide azoteux, en éther azoteux, et l'on est toujours obligé de compléter l'opération en décomposant l'éther ainsi formé par la potasse.

Cinquième procédé. — On obtient encore les alcools monoatomiques à l'aide des glycols, il suffit pour cela de soumettre les monochlorhydrines de ces corps à l'action de l'hydrogène naissant; le chlore est remplacé par l'hydrogène et l'alcool cherché prend naissance :

$$\underset{\text{MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}}$$

PROPRIÉTÉS. — 1° *Action des oxydants.* — Tous les alcools sont susceptibles, sous l'influence des agents d'oxydation, de perdre deux H qui ne sont remplacés par rien; les corps qui se produisent ainsi

ont reçu le nom d'aldéhydes. Les alcools peuvent aussi échanger H^2 contre Θ et produire des acides,

2° *Action des déshydratants.* — Sous l'influence des agents de déshydratation, les alcools peuvent perdre $H^2\Theta$ et donner naissance à un hydrocarbure :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{C^2H^6\Theta} = \underset{\text{EAU.}}{H^2\Theta} + \underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4}$$

Ils peuvent aussi se doubler en perdant $H^2\Theta$ et se transformer en un éther proprement dit :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{2C^2H^6\Theta} = \underset{\text{EAU.}}{H^2\Theta} + \underset{\text{ÉTHER.}}{C^4H^{10}\Theta^2}$$

Ces réactions ne se produisent nettement que dans la série des alcools qui correspondent aux hydrocarbures C^nH^{2n+2} (série des acides gras).

3° *Action des chlorures, bromures et iodures de phosphore.* — Traités par le chlorure, le bromure ou l'iodure de phosphore, ils perdent le résidu $H\Theta$ auquel se substituent Cl, Br ou I; il se produit ainsi un chlorure, un bromure ou un iodure du radical de l'alcool, des acides phosphoreux ou phosphorique, selon que l'on a employé les chlorures ou bromures de phosphore au maximum ou au minimum, et des hydracides du chlore, du brome et de l'iode :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{PERCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^5} = \underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLE.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE PHOSPHORIQUE.}}{\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta}$$

En réalité, cette réaction s'exécute en deux phases comme l'indiquent les équations suivantes :

PREMIÈRE PHASE.

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{PERCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^5} = \underset{\text{OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^3\Theta} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

DEUXIÈME PHASE.

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^3\Theta} = \underset{\text{ACIDE PHOSPHORIQUE.}}{\left.\begin{matrix}P\Theta'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLE.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

4° *Action des acides.* — Traités par les acides à une température

qui varie selon l'énergie de ces derniers, ils font la double décomposition et il se forme de l'eau et un éther composé :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ALCOOL. ACIDE ACÉTIQUE. ÉTHER ACÉTIQUE (ACÉTATE D'ÉTHYLE) EAU.

Ces éthers étant décomposables par l'eau, il arrive toujours dans ces réactions un moment où l'action décomposante de l'eau formée neutralise l'action inverse due aux affinités de l'acide et de l'alcool. L'action s'arrête alors, bien que le mélange contienne encore une certaine proportion d'acide et d'alcool restés libres. M. Berthelot en conclut que rien de tel ne se produisant dans l'action des acides sur les bases, les éthers composés ne peuvent pas être comparés à des sels. Cette conclusion n'est point acceptable. Le phénomène dont il s'agit tient aux affinités respectives des corps en présence et nullement à la constitution des composés qui se forment; il est probable que si, au lieu de faire agir les acides énergiques sur la potasse, on faisait agir les acides faibles sur les oxydes d'étain ou d'antimoine hydratés, on obtiendrait des phénomènes analogues à ceux que l'on observe avec les alcools.

Selon que l'acide que l'on fait agir sur un alcool est un hydracide ou un oxacide, il se produit un éther simple ou un éther composé.

5° *Action des alcalis sur les alcools.* — Sous l'influence de la potasse en fusion, les alcools dégagent de l'hydrogène et donnent le sel de potasse de l'acide qui leur correspond.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

ALCOOL. POTASSE. ACÉTATE DE POTASSE. HYDROGÈNE.

6° *Action des métalloïdes, halogènes.* — Les alcools soumis à l'influence du chlore ou du brome perdent d'abord deux atomes d'hydrogène qui ne sont point remplacés. Les autres atomes d'hydrogène sont ensuite remplacés par ces métalloïdes. Tous peuvent l'être, à l'exception d'un seul, qui est probablement l'hydrogène typique de l'alcool :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^2HCl^3\Theta$$

ALCOOL. CHLORE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. CHLORAL.

7° *Action des métaux alcalins.* — Les métaux alcalins réagissent vivement sur les alcools monoatomiques en dégageant de l'hydrogène et se substituant à l'hydrogène éliminé :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

ALCOOL. POTASSIUM. ETHYLATE DE POTASSE. HYDROGÈNE.

8° *Action de l'hydrogène.*— Les alcools monoatomiques qui dérivent d'un hydrocarbure non saturé jouissent des propriétés précédentes. De plus ils peuvent se combiner à l'hydrogène naissant et passer à l'état d'alcools saturés d'une autre série :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ALCOOL ALLYLIQUE. HYDROGÈNE. ALCOOL PROPYLIQUE.

Ces alcools paraissent aussi susceptibles de s'unir directement au brome, du moins M. Reboul a-t-il constaté que leurs éthers jouissent de cette propriété.

ÉTHERS.

Éthers contenant des radicaux acides. — Parmi ces éthers nous devons distinguer les éthers simples et les éthers composés.

Éthers simples. — *Préparation.* — On les prépare facilement, soit en faisant agir les hydracides du chlore, du brome ou de l'iode sur les alcools, soit en traitant les alcools par les chlorures, bromures et iodures de phosphore. On peut encore les obtenir en substituant le chlore ou le brome à l'hydrogène dans l'hydrocarbure fondamental de la série. Les éthers cyanhydriques s'obtiennent par double décomposition en faisant agir le cyanure de potassium sur les éthers chlorhydriques ou sur les sels de potasse des éthers acides.

$$\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\CAz\end{matrix}\right\}$$

CYANURE DE POTASSIUM. AMYLSULFATE DE POTASSE. SULFATE DE POTASSE. CYANURE D'AMYLE.

Propriétés. — α. Les éthers simples, traités par le zinc donnent un sel haloïde de zinc et une combinaison du zinc avec le radical alcooli-

que. Ce dernier corps, en présence d'une nouvelle quantité de l'éther simple, met en liberté un hydrocarbure qui a été considéré jusqu'ici comme le radical de l'alcool, mais qui a peut être une tout autre constitution (*voy.* Radicaux hydrocarbonés) :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) + 2Zn = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}$$

IODURE D'ÉTHYLE. — ZINC. — IODURE DE ZINC. — ÉTHYLURE DE ZINC (ZINCOÉTHYLE.)

$$\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + C^4H^{10}$$

ZINCO-ÉTHYLE. — IODURE D'ÉTHYLE. — IODURE DE ZINC.

β. Les éthers simples, traités par l'eau et le zinc à 200°, donnent naissance à l'hydrocarbure fondamental de la série (*voy.* hydrocarbures saturés).

γ. Soumis à l'action des sels d'argent ou de potasse, les éthers simples donnent lieu à une double décomposition dans laquelle il se produit un sel haloïde métallique et un éther composé:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

CHLORURE D'ÉTHYLE. — ACÉTATE D'ARGENT. — CHLORURE D'ARGENT. — ACÉTATE D'ÉTHYLE.

ÉTHERS COMPOSÉS. — *Préparation.* — Il existe cinq procédés pour préparer ces éthers :

1° On mêle l'acide avec l'alcool. Si l'acide est énergique, la réaction se fait à froid ; si l'acide est faible on doit chauffer le mélange dans des tubes scellés à une température qui varie avec les corps mis en présence.

2° On fait agir un sel d'argent sur un éther simple de l'alcool dont on veut obtenir un éther composé :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

CHLORURE DE BENZYLE. — ACÉTATE D'ARGENT. — CHLORURE D'ARGENT. — ACÉTATE DE BENZYLE.

3° On fait agir le chlorure d'un radical acide sur un alcool ou sur son dérivé sodé. Il se produit soit de l'acide chlorhydrique, soit un chlorure métallique en même temps qu'un éther composé :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ÉTHYLATE DE SOUDE. — CHLORURE DE BUTYRYLE. — BUTYRATE D'ÉTHYLE. — CHLORURE SODIQUE.

4° On fait réagir un anhydride acide sur un alcool ou sur un éther simple :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

ALCOOL. — ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — ACÉTATE D'ÉTHYLE. — ACIDE ACÉTIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + SO^2O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2$$

ÉTHER. — ANHYDRIDE SULFURIQUE. — SULFATE NEUTRE D'ÉTHYLE.

5° On fait réagir un acide sur un alcool en présence d'un autre acide plus énergique, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Il est probable qu'il y a deux phases dans ces réactions. Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique, il se formerait dans cette hypothèse un éther sulfurique acide qui, au contact du deuxième acide, régénérerait l'acide sulfurique et donnerait naissance à un éther composé :

PREMIÈRE PHASE

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ALCOOL. — ACIDE SULFURIQUE. — ACIDE SULFOVINIQUE. — EAU.

DEUXIÈME PHASE

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

ACIDE SULFOVINIQUE. — ACIDE BENZOÏQUE. — ACIDE SULFURIQUE. — BENZOATE D'ÉTHYLE.

Si l'on remplaçait l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique il se formerait d'abord un éther chlorhydrique, lequel, en réagissant sur l'acide oxygéné, régénérerait de l'acide chlorhydrique et donnerait un éther composé:

PREMIÈRE PHASE

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ALCOOL BUTYLIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE BUTYLE. — EAU.

DEUXIÈME PHASE

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\ CHO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE BUTYLE. — ACIDE FORMIQUE. — FORMIATE DE BUTYLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Éthers composés formés par les acides polyatomiques. — Les acides polyatomiques peuvent toujours former un nombre d'éthers égal au nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'ils renferment. Quand cet hydrogène est remplacé en totalité par un radical alcoolique, l'éther formé est neutre; lorsque cet hydrogène est remplacé partiellement, on obtient des éthers acides dont l'hydrogène basique restant peut être remplacé par un métal.

Les éthers neutres de ces acides s'obtiennent facilement par les divers procédés que nous avons indiqués.

Quant aux éthers acides, ils s'obtiennent d'ordinaire en chauffant légèrement un alcool avec un acide biatomique, saturant le composé par une base qui précipite l'excès d'acide tout en faisant un sel soluble avec l'éther acide formé; et retirant ensuite cet éther de son sel en précipitant le métal qu'il contient par un acide approprié.

On peut encore obtenir ce genre d'éthers en saponifiant incomplétement les éthers neutres :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ C^2H^5\\ K\end{matrix}\right\}O^2$$

OXALATE NEUTRE D'ÉTHYLE. — POTASSE. — ALCOOL. — ÉTHYLOXALATE DE POTASSE.

Ce procédé est très-utile pour préparer les éthers mono ou biacides des acides triatomiques.

Propriétés. — Les éthers composés traités par les bases produisent un sel métallique et régénèrent l'alcool. On a donné à cette double décomposition le nom de saponification. L'eau seule saponifie les éthers composés à une température élevée :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

ÉTHER ACÉTIQUE. — POTASSE. — ACÉTATE DE POTASSE. — ALCOOL.

Éthers proprement dits. — L'éther proprement dit d'un alcool peut s'obtenir par quatre procédés principaux :

1° En chauffant l'alcool avec des corps avides d'eau, tels que le chlorure de zinc. Deux molécules d'alcool se soudent alors en éliminant une molécule d'eau et donnent de l'éther :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLE (ÉTHER.)}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

On peut remplacer les corps avides d'eau par des corps presque inertes comme l'iodure de mercure. Ces corps servent de centre de décomposition et permettent à l'alcool de réagir sur lui-même comme il réagirait sur un acide.

2° On fait réagir l'alcool sur un acide polyatomique énergique. Il se fait une série de doubles décompositions analogues à celles que nous avons signalées dans le cinquième procédé de préparation des éthers composés :

PREMIÈRE PHASE

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} = \underset{\text{ACIDE SULFOVINIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

DEUXIÈME PHASE

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{ACIDE SULFOVINIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2} = \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{ÉTHER.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta}$$

L'acide régénéré dans la deuxième phase de la réaction recommence le cycle des transformations précédentes. Il s'ensuit qu'une quantité relativement faible d'un acide polybasique peut transformer des quantités presque infinies d'alcool en éther, la limite se trouvant seulement dans la formation des produits secondaires.

Cette théorie de l'éthérification a été vérifiée par M. Willamson de la manière suivante :

Il a préparé un éther acide de l'alcool amylique (acide amylsulfurique), puis il a fait arriver sur cet acide légèrement chauffé un courant d'alcool ordinaire. Il est évident que si, comme la théorie

DEUXIÈME PHASE

$$\left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ CHO \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE BUTYLE. — ACIDE FORMIQUE. — FORMIATE DE BUTYLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Éthers composés formés par les acides polyatomiques. — Les acides polyatomiques peuvent toujours former un nombre d'éthers égal au nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'ils renferment. Quand cet hydrogène est remplacé en totalité par un radical alcoolique, l'éther formé est neutre; lorsque cet hydrogène est remplacé partiellement, on obtient des éthers acides dont l'hydrogène basique restant peut être remplacé par un métal.

Les éthers neutres de ces acides s'obtiennent facilement par les divers procédés que nous avons indiqués.

Quant aux éthers acides, ils s'obtiennent d'ordinaire en chauffant légèrement un alcool avec un acide biatomique, saturant le composé par une base qui précipite l'excès d'acide tout en faisant un sel soluble avec l'éther acide formé ; et retirant ensuite cet éther de son sel en précipitant le métal qu'il contient par un acide approprié.

On peut encore obtenir ce genre d'éthers en saponifiant incomplétement les éthers neutres :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2O^{2\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$$

OXALATE NEUTRE D'ÉTHYLE. — POTASSE. — ALCOOL. — ÉTHYLOXALATE DE POTASSE.

Ce procédé est très-utile pour préparer les éthers mono ou biacides des acides triatomiques.

Propriétés. — Les éthers composés traités par les bases produisent un sel métallique et régénèrent l'alcool. On a donné à cette double décomposition le nom de saponification. L'eau seule saponifie les éthers composés à une température élevée :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ÉTHER ACÉTIQUE. — POTASSE. — ACÉTATE DE POTASSE. — ALCOOL.

Éthers proprement dits. — L'éther proprement dit d'un alcool peut s'obtenir par quatre procédés principaux :

1° En chauffant l'alcool avec des corps avides d'eau, tels que le chlorure de zinc. Deux molécules d'alcool se soudent alors en éliminant une molécule d'eau et donnent de l'éther :

$$2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta\right) = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta$$

ALCOOL. — OXYDE D'ÉTHYLE (ÉTHER.) — EAU.

On peut remplacer les corps avides d'eau par des corps presque inertes comme l'iodure de mercure. Ces corps servent de centre de décomposition et permettent à l'alcool de réagir sur lui-même comme il réagirait sur un acide.

2° On fait réagir l'alcool sur un acide polyatomique énergique. Il se fait une série de doubles décompositions analogues à celles que nous avons signalées dans le cinquième procédé de préparation des éthers composés :

PREMIÈRE PHASE

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\Big\}\Theta^2 = \begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Bigg\}\Theta^2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta$$

ALCOOL. — ACIDE SULFURIQUE. — ACIDE SULFOVINIQUE. — EAU.

DEUXIÈME PHASE

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Bigg\}\Theta^2 = \begin{matrix} S\Theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\Big\}\Theta^2 + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}\Theta$$

ALCOOL. — ACIDE SULFOVINIQUE. — ACIDE SULFURIQUE. — ÉTHER.

L'acide régénéré dans la deuxième phase de la réaction recommence le cycle des transformations précédentes. Il s'ensuit qu'une quantité relativement faible d'un acide polybasique peut transformer des quantités presque infinies d'alcool en éther, la limite se trouvant seulement dans la formation des produits secondaires.

Cette théorie de l'éthérification a été vérifiée par M. Willamson de la manière suivante :

Il a préparé un éther acide de l'alcool amylique (acide amylsulfurique), puis il a fait arriver sur cet acide légèrement chauffé un courant d'alcool ordinaire. Il est évident que si, comme la théorie

le fait supposer, l'éther provient des décompositions et des recompositions successives de l'éther acide, les portions de ce dernier corps qu'on trouve dans l'appareil à la fin de l'opération ne sont pas de même formation que celles que l'on y trouve au commencement. De là cette conséquence que si la théorie est vraie, on doit, dans l'expérience que nous venons de citer, trouver dans l'appareil, à la fin de l'opération, un éther acide différent de celui qu'on y a mis au début ; ce qui a eu lieu.

De plus, pendant toute la durée de la décomposition de l'éther acide formé au début, il doit se dégager, non pas de l'éther ordinaire mais un éther mixte formé par les radicaux des deux alcools mis en présence ; ce que l'expérience a également confirmé.

Les équations suivantes aident à l'intelligence de ce raisonnement :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE AMYLSULFURIQUE. — ALCOOL. — OXYDE D'ÉTHYLE ET D'AMYLE. — ACIDE SULFURIQUE.

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ACIDE SULFURIQUE. — ALCOOL. — ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE. — EAU.

On voit qu'au début l'appareil contient de l'acide amylsulfurique et à la fin de l'acide éthylsulfurique. On voit en outre que, pendant la décomposition du premier de ces corps, il ne se dégage ni de l'oxyde d'éthyle, ni de l'oxyde d'amyle, mais bien de l'oxyde double d'éthyle et d'amyle.

3° Le troisième procédé consiste à faire réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure d'un radical alcoolique sur le dérivé iodé du même alcool :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

CHLORURE D'ÉTHYLE. — ÉTHYLATE DE SOUDE. — ÉTHER PROPREMENT DIT. — CHLORURE DE SODIUM.

4° On saponifie les éthers simples par les bases anhydres :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + BaO = \left.\begin{matrix} Ba'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

CHLORURE D'ÉTHYLE. — OXYDE ANHYDRE DE BARYUM. — CHLORURE DE BARYUM. — ÉTHER.

Éthers mixtes.— Ils s'obtiennent, soit par le procédé de M. Willamson, c'est-à-dire en faisant agir un acide polybasique énergique sur un mélange de deux alcools, soit en soumettant le dérivé sodé d'un alcool à l'action de l'éther simple d'un alcool différent.

PREUVES A L'APPUI DE LA FORMULE ACTUELLE DE L'ÉTHER. — Avant d'adopter pour l'oxygène un poids atomique égal à 16 et pour le carbone un poids atomique égal à 12, notre formule actuelle de l'alcool C^2H^6O s'écrivait $C^4H^6O^2$, et celle de l'éther, que nous écrivons aujourd'hui $C^4H^{10}O$, était $C^8H^{10}O^2$. Seulement cette dernière était divisible par 2 et pouvait s'écrire C^4H^5O. Comme d'ailleurs l'eau s'écrivait HO, la formule C^4H^5O paraissait plus simple, parce qu'on faisait ainsi dériver l'éther de l'alcool par simple déshydratation.

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{ÉTHER.}}{C^4H^5O} + \underset{\text{EAU.}}{HO}$$

L'adoption des nouveaux poids atomiques obligeait à doubler cette formule de l'éther, puisque l'oxygène y entrait pour un nombre impair d'équivalents ; de là de grandes dissidences entre les chimistes qui doublaient cette formule, conformément à la nouvelle théorie et ceux qui, fidèles aux idées anciennes, refusaient de la doubler.

La nécessité où l'on est de doubler la formule de l'éther, même lorsqu'on note avec les équivalents anciens, est assez importante pour que nous nous y arrêtions un instant. C'est un des faits qui ont le plus contribué à faire adopter les idées actuelles.

Les raisons qui ont conduit les chimistes à doubler l'ancienne formule de l'éther sont les suivantes :

1° Pour rapporter l'éther au même volume gazeux que les autres corps, on doit doubler sa formule ;

2° La théorie de l'éthérification, démontrée par M. Willamson, prouve que deux molécules d'alcool interviennent toujours pour former de l'éther et que l'acide sulfurique n'agit pas en qualité de déshydratant, comme on l'avait cru ;

3° Dans la préparation de l'éther au moyen des éthers simples et d'un dérivé sodé d'un alcool, on voit encore que l'éther exige pour se former que deux molécules d'alcool entrent en réaction ;

4° Il existe des éthers mixtes qui renferment les radicaux de deux alcools différents, et ces corps se produisent dans des réactions *identiques à celles où* se forment les éthers proprement *dits ;*

5° M. Lieben a obtenu l'éther éthylique $C^4H^{10}O$, dans lequel atome d'hydrogène est remplacé par du chlore et un autre p l'éthyle; l'hydrogène dans l'éther est donc remplaçable par dixiè ce qui prouve sans réplique que la molécule de ce corps en tient au moins dix atomes.

Alcools connus. — Les alcools monoatomiques actuelle connus sont les suivants :

ALCOOLS SATURÉS. — 1° *Alcools de la série* $C^nH^{2n+2}O$.

L'alcool méthylique ou hydrate de méthyle :

$$C^2H^4O = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool éthylique ou ordinaire ou hydrate d'éthyle :

$$C^2H^6O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool propylique ou hydrate de propyle :

$$C^3H^8O = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool butylique ou hydrate de butyle :

$$C^4H^{10}O = \left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool amylique ou hydrate d'amyle :

$$C^5H^{12}O = \left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool caprolique ou hexylique, ou hydrate d'hexyle :

$$C^6H^{14}O = \left.\begin{matrix} C^6H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool œnanthylique ou heptylique, ou hydrate d'heptyle :

$$C^7H^{16}O = \left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool caprylique ou octylique, ou hydrate d'octyle :

$$C^8H^{18}O = \left.\begin{matrix} C^8H^{17} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cétylique, ou éthal, ou hydrate de cétyle :

$$C^{16}H^{34}O = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cérylique, ou hydrate de céryle :

$$C^{27}H^{56}O = \left.\begin{matrix}C^{27}H^{55}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

L'alcool myricique ou hydrate de myricyle :

$$C^{30}H^{62}O = \left.\begin{matrix}C^{30}H^{61}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

2° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-6}O$.

L'alcool benzylique ou hydrate de benzyle :

$$C^{7}H^{8}O = \left.\begin{matrix}C^{7}H^{7}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

L'alcool toluique, ou hydrate de tolyle :

$$C^{8}H^{10}O = \left.\begin{matrix}C^{8}H^{9}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cuminique, ou hydrate de cumyle :

$$C^{10}H^{14}O = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{13}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

Alcools non saturés. — 1° *Alcools de la série* $C^nH^{2n}O$.

L'alcool acétylénique :

$$C^{2}H^{4}O = \left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

L'alcool allylique :

$$C^{3}H^{6}O = \left.\begin{matrix}C^{3}H^{5}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

2° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-2}O$.

L'alcool campholique, ou camphre de Bornéo :

$$C^{10}H^{18}O = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

3° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-8}O$.

L'alcool cinnamique :

$$C^{9}H^{10}O = \left.\begin{matrix}C^{9}H^{9}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cholestérique :

$$C^{26}H^{44}O = \left.\begin{matrix}C^{26}H^{43}\\ H\end{matrix}\right\} O$$

Parmi ces divers alcools, le plus important sans contredit est l'alcool ordinaire qui s'obtient par la fermentation du sucre et que l'on prépare de préférence en faisant fermenter le jus sucré du raisin et soumettant le vin qui se forme à la distillation fractionnée pour séparer l'alcool de l'eau.

La distillation fractionnée ne suffit cependant pas pour enlever les dernières traces d'eau; on est obligé, pour y parvenir, de distiller l'alcool très-concentré sur de la chaux ou mieux sur de la baryte caustique.

Le second alcool au point de vue de ses applications est l'alcool méthylique que l'on retire en soumettant à la distillation fractionnée les produits qui se condensent, lorsqu'on charbonne le bois en vase clos. Cet alcool sert pour brûler, on l'emploie aussi à la fabrication des vernis.

Puis vient l'alcool amylique, qui se forme pendant la fermentation du sucre et que l'on extrait par distillation fractionnée des portions qui ne contiennent déjà plus d'alcool ordinaire.

Les autres alcools sont simplement des produits de laboratoire.

Nomenclature des éthers. — Les éthers proprement dits se nomment encore oxydes du radical alcoolique. On dit oxyde d'amyle ou éther amylique proprement dit.

Les éthers mixtes se nomment en ajoutant à ce mot générique les noms des deux alcools qui entrent dans leur composition réunis en un seul mot. On les appelle aussi oxydes des deux radicaux qu'ils renferment. Ainsi, le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$, se désigne indistinctement par les noms d'éther mixte éthyl-amylique ou d'oxyde d'éthyle et d'amyle.

Les éthers simples se nomment éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, cyanhydriques. On fait précéder leur nom d'une racine qui indique de quel alcool est l'éther. On les désigne aussi sous le nom de chlorures, bromures, iodures, cyanures, des radicaux alcooliques. Le composé $\left.\begin{matrix}C^7H^{15}\\Cl\end{matrix}\right\}$ est indistinctement de l'éther heptylchlorhydrique ou du chlorure d'heptyle.

Pour nommer les éthers composés, on fait suivre le mot éther du nom de l'acide dont le corps contient les éléments, et on le fait

précéder d'une racine qui indique l'alcool aux dépens duquel il a été préparé. On peut encore les dénommer comme les sels métalliques, en prenant pour nom spécifique celui du radical alcoolique. Les mots éthers éthylacétique ou acétate d'éthyle, indiquent l'un et l'autre le composé $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$.

Les éthers composés neutres formés par les acides polybasiques se dénomment comme les précédents, quant aux éthers acides, on les désigne en faisant suivre le mot acide d'un nom composé formé du nom de l'acide dont les éléments entrent dans leur constitution, précédé lui-même du nom des radicaux d'alcools qui s'y trouvent. On fait précéder la partie du mot qui désigne les radicaux par les syllabes bi, tri...., etc., pour désigner le nombre de ces derniers.

Le composé $\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ se nomme acide éthylsulfurique (ou encore sulfovinique).

Le composé $\left.\begin{matrix} PO''' \\ (C^2H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^3$ se nomme acide diéthylphosphorique.

Lorsque plusieurs radicaux différents entrent dans un éther, on doit les indiquer ; ainsi l'on dira : acide éthylamylphosphorique, phosphate de méthyle, d'éthyle et d'amyle, etc.

ALCOOLS BIATOMIQUES OU GLYCOLS

Les alcools biatomiques dérivent d'une double molécule d'eau par la substitution d'un radical hydrocarboné à deux atomes d'hydrogène. Ce radical doit être au moins biatomique, mais probablement il pourrait aussi avoir une atomicité supérieure en n'étant pas saturé.

Préparation. — On peut obtenir les glycols par quatre procédés :

Premier procédé. — On fait agir le brome sur un radical organique non oxygéné, susceptible de fournir un bibromure; on traite ensuite ce bibromure par l'acétate de potasse ou par l'acétate d'argent; il se forme un bromure métallique et chaque atome de brome est

remplacé par le résidu $C^2H^3O^2$ des acétates. Le corps ainsi formé est un éther composé qui, saponifié par une base, fournit un glycol :

$$1^\circ \quad \underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{BROME.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4Br^2}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{ACÉTATE D'ARGENT.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{BROMURE D'ARGENT.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{GLYCOL DIACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$3^\circ \quad \underset{\text{GLYCOL DIACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$+ \underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Bien que les bromures qui servent à la préparation des glycols, et que l'on obtient par synthèse directe, soient isomères et non point identiques avec les produits de substitution bibromés que fournissent les hydrocarbures saturés, on peut, dans certains cas particuliers, substituer ces bromures les uns aux autres ; ainsi, M. Caventou a obtenu le glycol ordinaire en employant le bromure d'éthyle bromé (hydrure d'éthyle bibromé) au lieu du bromure d'éthylène.

Deuxième procédé. — On substitue de l'hydrogène au chlore dans les monochlorhydrines des alcools triatomiques. Cette substitution se produit sous l'influence de l'hydrogène naissant ;

$$\underset{\text{MONOCHLORHYDRINE DE LA GLYCÉRINE.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\\Cl\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{PROPYLGLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{6''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Troisième procédé. — On chauffe un radical hydrocarboné biatomique avec de l'acide hypochloreux. Une combinaison directe s'opère et l'on obtient un éther monochlorhydrique, lequel, soumis

à l'action de l'acétate d'argent, fournit un éther monoacétique. Ce dernier, saponifié par la potasse, donne un glycol :

$$1^\circ \quad \underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4\prime\prime}} + \underset{\text{ACIDE HYPOCHLOREUX.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl} + \underset{\text{ACÉTATE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{CHLORURE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{GLYCOL MONOACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2}$$

$$3^\circ \quad \underset{\text{GLYCOL MONOACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{POTASSE}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}$$

Propriétés. — On retrouve dans les glycols à peu près toutes les propriétés qui se rencontrent dans les alcools monoatomiques. Seulement toutes les réactions que les alcools monoatomiques peuvent subir une fois, les alcools diatomiques les peuvent subir deux fois.

1° *Action des oxydants.* — Les glycols peuvent perdre 2 ou 4 atomes d'hydrogène et donner ainsi naissance à deux aldéhydes différentes. Ils peuvent aussi échanger 2 ou 4 atomes d'hydrogène pour 1 ou 2 atomes d'oxygène et produire deux acides :

$$\underset{\text{GLYCOL.}}{2(C^2H^6\Theta^2)} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\Theta^2} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2\Theta} + \underset{\text{ALDÉHYDE DU 1}^{\text{er}}\text{ DEGRÉ.}}{2C^2H^4\Theta^2}$$

$$\underset{\text{GLYCOL.}}{C^2H^6\Theta^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\Theta^2} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2\Theta} + \underset{\text{ALDÉHYDE DU 2}^{\text{e}}\text{ DEGRÉ.}}{C^2H^2\Theta^2}$$

$$\underset{\text{GLYCOL.}}{C^2H^6\Theta^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\Theta^2} = \underset{\text{EAU.}}{H^2\Theta} + \underset{\text{ACIDE DU 1}^{\text{er}}\text{ DEGRÉ.}}{C^2H^4\Theta^3}$$

$$\underset{\text{GLYCOL.}}{C^2H^6\Theta^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\Theta^4} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2\Theta} + \underset{\text{ACIDE DU 2}^{\text{e}}\text{ DEGRÉ.}}{C^2H^2\Theta^4}$$

On connait jusqu'à ce jour très-peu d'aldéhydes dérivées des glycols, mais il est fort probable qu'on parviendra un jour à les préparer.

2° *Action des déshydratants.* — Les déshydratants ne réduisent pas les glycols en hydrocarbures, ils se bornent à lui soustraire une molécule d'eau, mais le produit de déshydratation formé, au lieu d'être le vrai anhydride du glycol, n'en est qu'un isomère.

3° *Action des métaux alcalins.* — Les métaux alcalins agissent sur les glycols comme sur les alcools monoatomiques, c'est-à-dire déplacent l'hydrogène typique de ces corps et s'y substituent. On peut obtenir deux produits de substitution; celui qui renferme un atome de métal alcalin et celui qui en renferme deux. En traitant ces dérivés métalliques par l'éther iodhydrique d'un alcool monoatomique, on obtient les éthers alcooliques des glycols :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

GLYCOL DIPOTASSÉ. — IODURE D'ÉTHYLE. — IODURE DE POTASSIUM. — DIÉTHYLINE DU GLYCOL.

4° *Point d'ébullition des glycols.* — Les glycols offrent ce caractère singulier, que leur point d'ébullition s'abaisse à mesure que la complication moléculaire augmente. Cette anomalie finit, du reste, avec l'amylglycol. Après lui le point d'ébullition s'élève avec la complication de la molécule comme à l'ordinaire.

5° *Action des acides.* — Les acides oxygénés, chauffés en vase clos avec les glycols donnent lieu à une double décomposition tout à fait semblable à celle qui a lieu avec les alcools monoatomiques. Seulement ici, selon la quantité d'acide employée, on peut substituer un seul radical acide à un seul atome d'hydrogène, on obtient alors un éther monoacide; ou deux radicaux acides à deux atomes d'hydrogène, on a alors un éther biacide ou éther neutre. Dans un éther biacide, les deux radicaux substitués à l'hydrogène peuvent appartenir à un seul acide ou à deux acides différents:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

GLYCOL. — ACIDE ACÉTIQUE. — MONOACÉTINE DU GLYCOL. — EAU.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

MONOACÉTINE DU GLYCOL. — ACIDE BUTYRIQUE. — BUTYRO-ACÉTINE DU GLYCOL. — EAU.

Les hydracides se comportent comme les oxacides, c'est-à-dire se combinent aux glycols en éliminant de l'eau, de manière à ce qu'un groupe HΘ du glycol soit remplacé par le radical de l'hydracide. Toutefois leur action ne va pas au delà. L'éther de première substitution une fois obtenu, il n'est plus possible, quelque prolongé que soit le temps pendant lequel on opère, de donner lieu à la formation d'un éther biacide :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

GLYCOL. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORHYDRINE. — EAU.

L'éther biacide qui résulterait de la substitution d'un atome d'un métalloïde halogène au résidu HΘ que renferme encore l'éther monoacide peut cependant être obtenu. Il suffit pour cela de traiter le glycol ou ses éthers simples monoacides par les chlorures, bromures ou iodures de phosphore :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2PCl^5 = 2PCl^3\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

GLYCOL. — PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — BICHLORHYDRINE.

Les éthers obtenus ainsi sont identiques avec les chlorures, bromures ou iodures préparés directement à l'aide d'un radical biatomique, et du chlore, du brome ou de l'iode.

6° *Action des bases sur les éthers des glycols.* — Les éthers composés des glycols, qu'ils soient monoacides ou biacides, sont saponifiés par les bases à la manière des éthers des alcools monoatomiques. Il n'en est plus de même avec les éthers simples. Ces derniers, soumis à l'action des bases puissantes, perdent un atome d'acide chlorhydrique. Si l'on opère sur l'éther monoacide, il se produit un composé qui n'est autre que l'anhydride du glycol :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta + C^2H^{4''}\Theta$$

MONOCHLORHYDRINE. — POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU — OXYDE D'ÉTHYLÈNE

7° *Propriétés des anhydrides.* — Les anhydrides qui prennent naissance dans la réaction précédente ont des propriétés remarquables.

α. Ils peuvent s'unir à l'eau et reconstituer le glycol;

$$C^2H^4O \quad + \quad H^2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — EAU. — GLYCOL.

β. Ils peuvent se combiner directement à l'ammoniaque en formant des produits que nous étudierons plus loin en détail.

γ. Ils peuvent faire la double décomposition avec les sels métalliques dissous dans l'eau, à la manière des bases puissantes, en mettant un hydrate du métal en liberté et donnant un éther du glycol:

$$2C^2H^4O \quad + \quad \left.\begin{matrix}Mg\\ Cl^2\end{matrix}\right\} \quad + \quad 2H^2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}Mg\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 \quad + \quad 2\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\ H^2\end{matrix}\right\} O\\ Cl\end{matrix}\right)$$

OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — CHLORURE DE MAGNÉSIUM. — EAU. — HYDRATE DE MAGNÉSIUM. — MONOCHLORHYDRINE.

δ. Ils se combinent aux acides hydratés et aux acides anhydres. Dans le premiers cas, il se produit un éther monoacide et dans le second un éther biacide :

$$C^2H^4O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\ C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right\} O^2$$

OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — ACIDE ACÉTIQUE. — GLYCOL MONOACÉTIQUE.

$$C^2H^4O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^2$$

OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — GLYCOL DIACÉTIQUE.

ε. Ils peuvent également se combiner à l'hydrogène naissant et donner l'alcool monoatomique de la même série :

$$C^2H^4O \quad + \quad H^2 \quad = \quad C^2H^6O$$

OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — HYDROGÈNE. — ALCOOL.

Le passage du glycol à l'alcool de la même série peut d'ailleurs se faire au moyen de la chlorhydrine. Ce composé échange, en effet, directement son chlore contre de l'hydrogène et fournit de l'alcool (*voy*. PRÉPARATION DES ALCOOLS).

ζ. Enfin les anhydrides des glycols s'unissent directement à deux atomes de brome en doublant leur molécule. Le produit qui se

forme est cristallisé. Agité avec du mercure, il lui cède son brome et il reste l'anhydride primitif doublé :

$$\underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}{2.C^2H^4O} + \underset{\text{BROME.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{BROMURE D'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2}$$

$$\underset{\text{BROMURE D'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2} + \underset{\text{MERCURE.}}{Hg''} = \underset{\text{BICHLORURE DE MERCURE.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{DIOXY-ÉTHYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}}$$

Toutefois, ces diverses propriétés n'ont été observées que sur l'anhydride du glycol ordinaire. Les anhydrides des autres glycols sont connus, mais peu étudiés. Il paraît même qu'ils deviennent moins aptes à entrer en combinaison à mesure que leur molécule se complique. Ainsi, suivant M. Baüer, l'oxyde d'amylène ne s'unirait pas à l'eau pour reconstituer l'amylglycol.

Glycols condensés. — Nous avons vu en chimie minérale que les composés rapportables au type eau, qui renferment plusieurs hydrogènes typiques peuvent s'unir à eux-mêmes, en éliminant H^2O à chaque addition d'une molécule du corps polyatomique.

Ce fait, dont nous avons montré des exemples en nous occupant des acides sulfurique et phosphorique, a été d'abord découvert dans les glycols, où il se présente avec toute la netteté désirable.

Les glycols condensés peuvent être envisagés comme appartenant à des molécules d'eau de plus en plus condensées dans lesquelles deux atomes d'hydrogène demeurant typiques, tous les autres sont remplacés par des radicaux de glycols ; on connaît aujourd'hui cinq produits de condensation dérivés du glycol ordinaire, dont nous donnons ci-dessous les formules rationnelles.

$$\underset{\text{GLYCOL ORDINAIRE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} \quad \underset{\text{GLYCOL DI-ÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3} \quad \underset{\text{GLYCOL TRI-ÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4} \quad \underset{\text{GLYCOL TÉTRA-ÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^5} \quad \underset{\text{GLYCOL PENTA-ÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^6} \quad \underset{\text{GLYCOL HEXA-ÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^7}$$

Préparation des glycols condensés. — Trois procédés ont été mis en œuvre pour obtenir ces composés.

Premier procédé. — On chauffe dans des tubes scellés à la lampe un éther simple d'un glycol, avec ce glycol lui-même, si c'est l'éther biacide que l'on emploie, cet éther se transforme d'abord au contact du glycol en éther monoacide :

$$\underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{MONOBROMHYDRINE.}}{2\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H\end{matrix}\right\}O\\ Br\end{matrix}\right)}$$

L'éther monoacide formé fait ensuite la double décomposition avec le glycol restant; il se produit un alcool condensé et de l'acide bromhydrique :

$$\underset{\text{MONOBROMHYDRINE.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H\end{matrix}\right\}O\\ Br\end{matrix}} + \underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{GLYCOL DIÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{ACIDE BROMHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}}$$

L'acide bromhydrique réagit sur une autre portion de glycol et reconstitue de la bromhydrine, laquelle, au contact de l'alcool condensé déjà formé, produit un alcool de condensation supérieure :

$$\underset{\text{GLYCOL DIÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{MONOBROMHYDRINE.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H\end{matrix}\right\}O\\ Br\end{matrix}} = \underset{\text{GLYCOL TRIÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4} + \underset{\text{ACIDE BROMHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}}$$

Et la réaction se continue ainsi sans qu'on puisse encore assigner aucune limite à la condensation.

Deuxième procédé. — On chauffe un glycol avec son anhydride pendant une quinzaine de jours. Les produits de condensation se forment alors par synthèse directe :

$$\underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ANHYDRIDE DU GLYCOL.}}{nC^2H^4O} = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''\,n+1}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^{n+2}$$

Troisième procédé. — On chauffe l'oxyde d'éthylène avec un acide:

il se forme d'abord un éther composé du glycol simple, mais celui-ci se combine ensuite successivement à une, deux, trois, quatre....*n* molécules de l'anhydride restant et produit des éthers composés des divers glycols condensés. Ces éthers, saponifiés par une base, donnent les glycols condensés dont ils renferment les éléments.

Propriétés. — 1° Tous les glycols condensés possèdent le même nombre d'atomes d'hydrogène typique que l'alcool simple dont ils dérivent, c'est-à-dire deux. Ils fonctionnent comme des alcools biatomiques, et donnent un anhydride et deux séries d'éthers. Le dioxyéthylène peut être envisagé comme l'anhydride du glycol diéthylénique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{GLYCOL.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{EAU.}} = \underbrace{C^2H^4O}_{\text{OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{GLYCOL DIÉTHYLÉNIQUE.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{EAU.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{DIOXYÉTHYLÈNE.}}$$

2° Les glycols condensés peuvent, à la manière des glycols simples, échanger de l'hydrogène contre de l'oxygène et donner naissance à des acides. Jusqu'ici cette propriété n'a été observée que sur le glycol diéthylénique et sur le glycol triéthylénique. Dans les deux cas, quatre atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux d'oxygène :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{ALCOOL DIÉTHYLÉNIQUE.}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right)}_{\text{OXYGÈNE.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{ACIDE DIGLYCOLIQUE.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{EAU.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{ALCOOL TRIÉTHYLÉNIQUE.}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right)}_{\text{OXYGÈNE.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{ACIDE DIGLYCOLLÉTHYLÉNIQUE.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{EAU.}}$$

Ces faits semblent démontrer que dans les glycols condensés comme dans les glycols simples, la quantité maxima d'oxygène qui puisse se substituer à l'hydrogène est égale à deux atomes.

Énumération des glycols connus. — On connaît jusqu'ici six glycols avec certitude. Ce sont :

Le glycol ordinaire ou éthylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

le propylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^3H^{6''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

le butylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^4H^{8''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

l'amylglycol. . . . . . $\left.\begin{matrix} C^5H^{10''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

l'hexylglycol. . . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^{12''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

et l'octylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^8H^{16''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

On connaît en outre deux corps qui ont la composition de l'hexylglycol $\left.\begin{matrix} C^6H^{12''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$. Ce sont un produit dérivé de l'allyle et un produit dérivé de l'acétone, que l'on a nommé pinakone ; le premier de ces corps est un simple isomère du vrai hexylglycol ; quant à la pinakone, elle est trop peu étudiée pour que l'on puisse se prononcer sur son compte avec quelque certitude.

Il existe également un corps qui répond à la formule $C^{10}H^{20}O$. Ce corps a été préparé au moyen du décylène $C^{10}H^{20}$ par un procédé identique à celui qui fournit les glycols des séries inférieures. Il y a donc lieu de penser que lorsque la molécule est assez compliquée, les glycols cessent d'être stables et qu'on ne peut plus alors obtenir que leurs anhydrides. Le corps $C^{10}H^{20}O$ peut, en effet, être considéré comme l'anhydride du décylglycol :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{10}H^{20''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Décylglycol (inconnu).}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{10}H^{20}O}_{\text{Oxyde de décylène.}}$$

Le glycol méthylénique $\left.\begin{matrix} CH^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, ne peut pas exister à l'état de liberté, vu le peu de stabilité de sa molécule. Lorsqu'on traite l'iodure de méthylène CH^2I^2 par l'acétate d'argent, il se produit un éther diacétique de ce corps. Mais celui-ci ne donne point par la saponification le méthylglycol.

En faisant agir l'oxalate d'argent, au lieu de l'acétate, sur l'iodure de méthylène, on obtient un composé qui paraît être à l'oxyde de méthylène inconnu, ce que le dioxyéthylène est à l'oxyde d'éthylène. Ce composé a reçu le nom de dioxyméthylène et a pour formule $\left.\begin{matrix} CH^{2\prime\prime} \\ CH^{2\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2$.

Quant à l'iodure de méthylène qui a servi à ces expériences, il n'a pas pu être obtenu par l'action de l'iode sur le méthylène qui n'existe pas, mais il se produit dans une réaction complexe, lorsqu'on traite l'éthylate de soude par l'iode.

Alcool anisique. — Il existe dans l'anis une essence qui répond à la formule $C^{10}H^{12}O$. Cette essence fournit par l'oxydation un composé dont la formule est $C^8H^8O^2$, d'après l'équation :

$$\underset{\text{ESSENCE D'ANIS.}}{C^{10}H^{12}O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{5\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ALDÉHYDE ANISIQUE.}}{C^8H^8O^2} + \underset{\text{ACIDE OXALIQUE.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

M. Canizzaro en soumettant ce produit, qui est une véritable aldéhyde, à l'action de la potasse alcoolique l'a transformé en un alcool qu'il a nommé alcool anisique et qui répond à la formule, $C^8H^{10}O^2$.

Cet alcool, bien que renfermant deux atomes d'oxygène, comme les glycols, se comporte dans les diverses réactions comme un alcool monoatomique. Mais en réalité il est probable que ce composé n'est autre que l'éther monométhylique, du benzylglycol inconnu :

$$\underset{\text{ALCOOL ANISIQUE.}}{C^8H^{10}O^2} = \underset{\text{BENZYLGLYCOL MONOMÉTHYLIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^{6\prime\prime} \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}$$

On s'explique très-bien ainsi que ce corps ne puisse fournir qu'une seule série d'éthers, puisqu'il ne renferme plus qu'un seul atome d'hydrogène typique.

Action des acides polyatomiques sur les glycols. — Lorsqu'on fait agir les acides polyatomiques sur les glycols, ces corps s'unissent avec élimination d'eau et il se produit des composés acides qui représentent des glycols condensés dont un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés ont fait place à un ou plusieurs radicaux acides. Ces

produits peuvent, à une température plus élevée, perdre encore de l'eau et donner naissance à des anhydrides qui, dans certains cas, sont des éthers neutres des glycols :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

GLYCOL. ACIDE SUCCINIQUE. ACIDE SUCCINO-ÉTHYLÉNIQUE. EAU.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^4H^4O^{2''} \end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE SUCCINO-ÉTHYLÉNIQUE. EAU. GLYCOL SUCCINIQUE.

ALCOOLS TRIATOMIQUES OU GLYCÉRINES

Bien que, selon toutes les probabilités, à chaque alcool monoatomique corresponde un glycol et une glycérine, on ne connaît jusqu'ici que deux glycérines. L'une est la propylglycérine $\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$; l'autre, l'amylglycérine $\left.\begin{matrix} C^5H^{9'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$. En outre, M. Wurtz paraît avoir obtenu récemment un acétate $\left.\begin{matrix} C^6H^{11'''} \\ (C^2H^3O)^3 \end{matrix}\right\} O^3$, qui fournira peut-être l'hexylglycérine $\left.\begin{matrix} C^6H^{11'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$ par la saponification.

La glycérine amylique ayant été l'objet de très-peu de recherches, tout ce que nous dirons se rapportera uniquement à la propylglycérine ou glycérine ordinaire, à moins que nous n'indiquions positivement le contraire.

Les alcools triatomiques dérivent d'une triple molécule d'eau dont trois atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical triatomique hydrocarboné.

PRÉPARATION. — La glycérine ordinaire se produit pendant la saponification des corps gras naturels, qui n'en sont que les éthers: pour l'obtenir pure, on opère cette saponification au moyen de l'oxyde de plomb et de l'eau. Il se forme un sel de plomb insoluble et la glycérine mise en liberté se dissout. On fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter des traces de plomb

que la liqueur contient, on filtre et l'on évapore. La glycérine reste comme résidu, sous forme d'un liquide sirupeux.

Jusqu'à ce jour, on n'a pas pu préparer synthétiquement la glycérine. M. Wurtz a pu, il est vrai, la reconstituer en soumettant le tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$ à un traitement identique à celui qui fournit le glycol au moyen du bromure d'éthylène ; mais malheureusement le tribromure d'allyle dérive de la glycérine elle-même et n'a jamais pu être préparé autrement.

Quant à la glycérine amylique, c'est par voie synthétique qu'on l'a obtenue. Le bromure d'amylène bromé, soumis à l'action de l'acétate d'argent, a donné naissance à l'éther diacétique de l'amylglycol monobromé ; cet éther, saponifié par la potasse a fourni l'amylglycol monobromé. Enfin, l'amylglycol monobromé, chauffé avec la potasse s'est transformé en amylglycérine en même temps qu'il s'est formé du bromure de potassium et de l'eau :

$$1^{\circ}\quad \underset{\text{BROMURE D'AMYLÈNE BROMÉ.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9Br'' \\ Br^2 \end{matrix}\right\}} + 2\Big(\underset{\text{ACÉTATE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O}\Big) = 2\Big(\underset{\text{BROMURE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}}\Big) + \underset{\text{AMYLGLYCOL BROMÉ DIACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9Br'' \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$2^{\circ}\quad \underset{\text{AMYLGLYCOL BROMÉ DIACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9Br'' \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^2} + 2\Big(\underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O}\Big) = 2\Big(\underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O}\Big) + \underset{\text{GLYCOL MONOBROMÉ.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9Br'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$\underset{\text{GLYCOL MONOBROMÉ.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9Br'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{BROMURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{AMYLGLYCÉRINE.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^{9'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3}$$

Propriétés. — Les alcools triatomiques sont très-semblables par leurs propriétés aux alcools diatomiques. Ils en diffèrent surtout en ce que là où les glycols donnent deux dérivés, les glycérines en donnent trois.

1° *Oxydants*. — Les oxydants, en réagissant sur la glycérine, produisent plusieurs acides. L'un d'eux a été étudié et résulte de la substitution de O à H^2 dans le radical ; c'est l'acide glycérique :

$$\underset{\text{GLYCÉRINE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE GLYCÉRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^3O''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Il est probable que l'on pourrait obtenir un acide résultant de la substitution de Θ^2 à H^4, et l'analogie semble indiquer qu'avec les glycérines dont le radical contient assez d'hydrogène, comme l'amylglycérine, je suppose, trois atomes d'oxygène doivent pouvoir se substituer à six atomes d'hydrogène. On ne connaît jusqu'à présent aucune aldéhyde glycérique.

2° *Déshydratants.* — Lorsqu'on fait chauffer la glycérine avec un corps très-avide d'eau, elle perd $2H^2\Theta$ et il distille un liquide, l'acroléine, dont la formule est $C^3H^4\Theta$. L'acroléine doit être rangée dans la classe des aldéhydes et n'appartient plus à la série de la glycérine.

3° *Action des métaux alcalins.* — Lorsqu'on met un morceau de sodium dans la glycérine, il se dégage de l'hydrogène, mais la masse s'épaissit bientôt et toute réaction s'arrête. Il est probable que si à l'aide d'un dissolvant on pouvait rendre la masse plus fluide, on parviendrait à substituer un, deux ou trois atomes de sodium à un, deux ou trois atomes d'hydrogène. Il est bien entendu que pour cela le dissolvant ne devrait exercer aucune action sur le métal alcalin.

4° *Action des bases.* — Les bases se combinent directement à la glycérine, mais ces composés paraissent avoir plus de rapport avec ceux qui résultent de l'union de l'eau de cristallisation avec un sel qu'avec les vraies combinaisons atomiques.

5° *Action des acides oxygénés monoatomiques.* — En chauffant en vase clos des quantités de glycérine et d'un acide monoatomique respectivement proportionelles aux poids moléculaires de ces corps, on donne lieu à une double décomposition ; un atome d'hydrogène est remplacé par le radical de l'acide employé, et il se produit un éther composé monoacide de la glycérine :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\}\Theta^3 + \left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^7H^5\Theta \\ H^2 \end{matrix}\right\}\Theta^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

GLYCÉRINE. ACIDE BENZOIQUE. MONOBENZOICINE DE LA GLYCÉRINE. EAU.

Chauffe-t-on l'éther monoacide avec une nouvelle quantité du même acide ou avec une quantité équivalente d'un acide différent,

il se produit un éther biacide par une réaction identique avec la précédente :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^2 \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^3O \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O^3$$

MONOBENZOÏCINE. ACIDE ACÉTIQUE. ACÉTO-BENZOÏCINE.

Enfin ces éthers du second degré, chauffés une troisième fois avec une nouvelle proportion d'acide, fournissent les éthers à trois radicaux acides.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^3O \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^3O \\ C^7H^5O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ACÉTO-BENZOÏCINE. ACIDE BUTYRIQUE. ACÉTO-BUTYRO-BENZOÏCINE. EAU.

Quant aux éthers triacides, ils peuvent être chauffés indéfiniment avec de nouvelles proportions d'acide sans donner lieu à aucune double décomposition. La glycérine ne renferme donc que trois atomes d'hydrogène typique.

Dans ces réactions il est toujours nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération. Si, par exemple, au lieu de préparer d'abord l'éther monoacide, puis de le traiter par une portion d'acide nouvelle, pour obtenir l'éther biacide, on voulait préparer directement celui-ci en chauffant la glycérine avec un poids d'acide double, on n'y parviendrait pas. La raison en est dans l'action de l'eau qui se produit, action décomposante qui arrête bientôt l'éthérification.

6° *Action des alcools.* — Les alcools n'agissent point sur la glycérine, mais si l'on chauffe l'éther bromhydrique d'un alcool monoatomique avec une solution glycérique de potasse, on obtient le remplacement d'une partie de l'hydrogène typique de la glycérine par un radical alcoolique ; nous verrons plus loin une méthode qui permet de préparer beaucoup plus sûrement ces produits.

7° *Action des hydracides.* — Comme les acides oxygénés, les hydracides font la double décomposition avec la glycérine ; leur radical se substitue au groupe HO dans cet alcool. La glycérine contenant trois atomes d'hydrogène et trois atomes d'oxygène, on conçoit qu'une telle substitution puisse se produire trois fois. Cependant

dant, par l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur la glycérine, on ne parvient jamais à substituer plus de deux fois le chlore ou le brome au résidu $H\Theta$.

Quant à l'acide iodhydrique, au lieu de donner, comme ses congénères, un éther normal, il donne naissance à un produit de condensation dont la formule est $\mathrm{C^6H^{11}I\Theta^3}$. Ce produit peut être considéré comme la monoïodhydrine du premier anhydride de l'alcool diglycérique :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right\}\Theta^5 \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^4 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta^3 \atop \mathrm{I}\quad = \mathrm{C^6H^{11}I\Theta^3}.}$$

ALCOOL DIGLYCÉRIQUE. — 1er ANHYDRIDE DE L'ALCOOL DIGLYCÉRIQUE. — MONOÏODHYDRINE DU 1er ANHYDRIDE DE L'ALCOOL DIGLYCÉRIQUE.

8° *Actions des chlorures et bromures de phosphore.* — En agissant sur la glycérine, le perchlorure et le perbromure de phosphore produisent les mêmes corps que les hydracides correspondants, mais leur action va plus loin. Au lieu de s'arrêter à la production de la dichlorhydrine ou de la dibromhydrine, ils transforment ces derniers corps en trichlorhydrine et en tribromhydrine :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \atop \mathrm{Cl^2} \quad + \quad \mathrm{PCl^5} \quad = \quad \mathrm{PCl^3\Theta} \quad + \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^{5\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{Cl^3}\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

DICHLORHYDRINE. — PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. — TRICHLORHYDRINE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Parmi les éthers de glycérine dont nous venons de passer en revue la formation, il en est qui existent dans la nature. Ce sont les éthers à trois radicaux acides dérivés d'acides oxygénés dont la molécule a un certain degré de complication, tels que l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide margarique, l'acide palmitique, etc. Ces éthers ont reçu le nom de corps gras neutres. Les corps gras neutres naturels sont tout à fait identiques avec les corps gras neutres artificiels.

9° *Action de l'iodure de phosphore.* — L'iodure de phosphore, en réagissant sur la glycérine, donne lieu à une réaction toute différente de celle que produisent ses congénères : de l'iode devient libre et il se forme l'éther iodhydrique d'un alcool monoatomique

non saturé qui renferme le même radical C^3H^5 que la glycérine. L'iodure ainsi produit a donc pour formule C^3H^5I; il a reçu le nom d'iodure d'allyle et l'alcool auquel il correspond celui d'alcool allylique [1].

Bouilli avec un mélange de mercure et d'acide chlorhydrique, l'iodure d'allyle donne du propylène en échangeant son atome d'iode contre un atome d'hydrogène :

$$2C^3H^5I + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + 2Hg'' = \left.\begin{matrix}Hg''\\I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + C^3H^6$$

IODURE D'ALLYLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — MERCURE. — BIIODURE DE MERCURE. — BICHLORURE DE MERCURE. — PROPYLÈNE.

Soumis à l'action de l'oxalate d'argent, l'iodure d'allyle donne lieu à une double décomposition représentée par l'équation suivante :

$$2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\I\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^3H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\Big)$$

IODURE D'ALLYLE. — OXALATE D'ARGENT. — OXALATE D'ALLYLE. — IODURE D'ARGENT.

L'oxalate d'allyle ainsi produit, traité par l'ammoniaque, se décompose avec formation d'oxamide et d'alcool allylique :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^3H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

OXALATE D'ALLYLE. — AMMONIAQUE. — OXAMIDE. — ALCOOL ALLYLIQUE.

Enfin le brome chasse l'iode que contient l'iodure d'allyle et transforme ce corps en tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$. C'est à l'aide de ce tribromure d'allyle que M. Wurtz a régénéré la glycérine.

Glycide. — Lorsqu'on fait agir la potasse sur la dichlorhydrine glycérique, une molécule d'acide chlorhydrique est éliminée et il reste un produit auquel M. Berthelot avait donné le nom d'épichlorhydrine. M. Reboul a montré que ce produit doit être considéré comme l'éther chlorhydrique d'un premier anhydride de glycérine inconnu à l'état de liberté, et faisant fonction d'alcool. Il a donné à cet anhydride inconnu le nom de glycide;

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}C^3H^5\\ \\Cl\end{matrix}\right\}O = C^3H^5OCl$$

GLYCÉRINE. — 1er ANHYDRIDE GLYCÉRIQUE (GLYCIDE). — ÉTHER CHLORHYDRIQUE DU GLYCIDE.

[1] Alcool allylique, parce que l'essence d'ail est le sulfure de son radical.

La réaction qui donne naissance au glycide chlorhydrique est représentée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5{}''' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl^2 \quad + \quad \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad C^3H^5\Theta Cl \quad + \quad \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}K \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

DICHLORHYDRINE. — POTASSE. — GLYCIDE CHLORHYDRIQUE. — EAU. — CHLORURE DE POTASSIUM.

En substituant, dans la précédente préparation, la dibromhydrine à la dichlorhydrine, on obtiendrait le glycide bromhydrique, $C^3H^5Br\Theta$.

Formés par élimination d'acide bromhydrique ou d'acide chlorhydrique, les éthers simples du glycide sont des corps non saturés. Comme tels ils donnent lieu à des phénomènes d'addition directe.

Action des hydracides. — Les hydracides se combinent directement au glycide chlorhydrique avec formation d'un éther simple de glycérine à deux radicaux halogéniques, identiques ou différents:

$$C^3H^5\Theta Cl \quad + \quad HBr \quad = \quad C^3H^6BrCl\Theta$$

GLYCIDE CHLORHYDRIQUE. — ACIDE BROMHYDRIQUE. — CHLORHYDRO-BROMHYDRINE DE GLYCÉRINE.

Chauffé avec l'iodure de potassium sec, le glycide chlorhydrique produit du glycide iodhydrique :

$$C^3H^5Cl\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}K \\ I\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}K \\ Cl\end{matrix}\right\} \quad + \quad C^3H^5I\Theta$$

GLYCIDE CHLORHYDRIQUE. — IODURE POTASSIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — GLYCIDE IODHYDRIQUE.

Ce dernier corps, en s'unissant directement à l'acide iodhydrique, donne naissance à la diiodhydrine glycérique, qui, ainsi qu'on l'a déjà vu, ne saurait être obtenue par aucun autre procédé.

Les éthers simples de glycérine obtenus par l'action des hydracides sur l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine régénèrent, par l'action de la potasse, celui de ces corps qui leur a donné naissance.

Action des oxacides. — Les acides oxygénés s'unissent aussi à l'épichlorhydrine, seulement l'action a besoin d'être favorisée par la chaleur. Il se forme, dans ce cas, un éther mixte, comme le montre l'équation suivante :

$$C^3H^5\Theta Cl \quad + \quad C^2H^4\Theta^2 \quad = \quad C^5H^9Cl\Theta^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^3H^5{}''' \\ C^2H^3\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2 \atop Cl$$

ÉPICHLORHYDRINE. — ACIDE ACÉTIQUE. — GLYCÉRINE ACÉTOCHLORHYDRIQUE.

Action des alcools. — Les divers alcools sont également susceptibles de s'unir à l'épichlorhydrine ou à l'épibromhydrine, en produisant des éthers glycériques chlorhydro ou bromhydro-alcooliques :

$$C^3H^5ClO + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ C^2H^5\\ H\\ Cl\end{matrix}\right\}O^2$$

ÉPI-CHLORHYDRINE. ALCOOL. ÉTHYL-CHLORHYDRINE.

Traités par les alcalis, ces derniers éthers perdent une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique et laissent un éther alcoolique du glycide :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ C^2H^5\\ H\\ Cl\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORHYDRO-ÉTHYLINE. POTASSE. GLYCIDE ÉTHYLIQUE. EAU. CHLORURE DE POTASSIUM.

Ces nouveaux produits peuvent à leur tour se combiner aux alcools en formant des éthers glycériques qui renferment deux radicaux soit d'un même alcool monoatomique, soit de deux alcools monoatomiques différents :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ (C^2H^5)^2\\ H\end{matrix}\right\}O^3$$

GLYCIDE ÉTHYLIQUE. ALCOOL. DIÉTHYL-GLYCÉRINE.

Action de l'eau. — L'eau se fixe directement sur l'épichlorhydrine et produit la glycérine monochlorhydrique :

$$C^3H^5ClO + H^2O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ H^2\\ Cl\end{matrix}\right\}O^2$$

ÉPI-CHLORHYDRINE. EAU. MONO-CHLORHYDRINE.

On voit, à l'inspection de toutes les réactions précédentes, qu'à la glycérine correspond un premier anhydride qui en diffère par H^2O. Tandis qu'elle constitue un alcool triatomique, ce premier anhydride fonctionne, lui, comme un alcool monoatomique, mais comme un alcool non saturé. Tous ses dérivés tendent à passer à l'état de saturation, c'est-à-dire à retourner au groupement de la glycérine.

A côté de l'épichlorhydrine, M. Berthelot et plus tard M. Reboul ont placé un autre corps $C^3H^4Cl^2$, obtenu par l'action de la potasse

sur la trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$. Bien que ce corps, qui diffère de la trichlorhydrine par HCl, puisse retourner à son état primitif en se combinant à l'acide chlorhydrique, il ne nous paraît pas logique de l'envisager comme appartenant au même groupement que la glycérine.

Il en est de même du corps que M. Berthelot a décrit sous le nom d'hémibromhydrine, et qui est représenté par la formule

$$C^6H^9BrO^2.$$

Glycérines condensées. — Deux, trois, *n* atomes de glycérine peuvent se réunir pour former une molécule unique, en perdant une, deux, *n*—1 molécules d'eau. Les composés qui prennent naissance renferment un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène typique que leurs générateurs, et, par suite, constituent des alcools d'une atomicité supérieure :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 + H^2O$$

GLYCÉRINE. GLYCÉRINE. ALCOOL DIGLYCÉRIQUE. EAU.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}(C^3H^{5'''})^3\\H^5\end{matrix}\right\}O^7 + H^2O$$

ALCOOL DIGLYCÉRIQUE. GLYCÉRINE. ALCOOL TRIGLYCÉRIQUE. EAU.

Mode de préparation. — Jusqu'ici ces corps n'ont été obtenus que par un seul procédé. Ce procédé consiste à chauffer un mélange de mono et de dichlorhydrine avec de la glycérine. La dichlorhydrine se transforme d'abord en monochlorhydrine, et celle-ci, en réagissant sur la glycérine, donne les alcools condensés. Cette réaction est identique avec celle qui fournit les glycols condensés lorsqu'on fait agir le bromure d'éthylène sur le glycol :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H\end{matrix}\right\}O \atop Cl^2 + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = 2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \atop Cl\right)$$

DICHLORHYDRINE. GLYCÉRINE. MONOCHLORHYDRINE.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \atop Cl + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

MONOCHLORHYDRINE. GLYCÉRINE. ALCOOL DIGLYCÉRIQUE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique formé convertit une nouvelle quantité de glycérine en monochlorhydrine, laquelle, au contact de l'alcool diglycérique, produit de l'alcool triglycérique et ainsi de suite.

Les alcools polyglycériques doivent être séparés les uns des autres par la distillation fractionnée dans le vide.

Propriétés. — Les alcools polyglycériques ont été peu étudiés au point de vue de leurs propriétés. Il n'est cependant pas douteux qu'ils ne soient de vrais alcools susceptibles de s'éthérifier. En effet, dans l'opération qui sert à les préparer, on obtient, indépendamment d'eux, les éthers mono et dichlorhydriques de l'alcool diglycérique. Sous l'influence de la potasse, l'éther monochlorhydrique perd de l'acide chlorhydrique et il se produit un premier anhydride de l'alcool diglycérique :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

MONOCHLORHYDRINE DIGLYCÉRIQUE. — POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU. — 1er ANHYDRIDE DIGLYCÉRIQUE.

Nous avons déjà vu que l'iodhydrine anomale de M. Berthelot représente l'éther monoïodhydrique de cet anhydride faisant fonction d'alcool. Cette iodhydrine, traitée par la potasse, perd HI et laisse l'oxyde de glycéryle $\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{matrix}\right\} O^3$, qui peut être envisagé comme le deuxième anhydride diglycérique.

Ainsi, pendant que dans la série des glycols, à chaque glycol condensé correspond un seul anhydride, puisque ces alcools sont tous diatomiques, aux diverses glycérines condensées correspondent plusieurs anhydrides.

Un fait remarquable, c'est que dans les glycols comme dans les glycérines, les premiers anhydrides, dérivés soit de l'alcool simple, soit des divers produits de condensation qu'il forme, sont polymères les uns des autres.

Glycols.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad\qquad C^2H^4O$$

GLYCOL. — ANHYDRIDE DU GLYCOL.

$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$ — $(C^2H^4)^2$...

Glycol diéthylénique. — Anhydride de glycol d...

$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''^3\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$ — $(C^2H^4)^3$...

Glycol triéthylénique. — Anhydride triéthy...

Glycérines.

$\left.\begin{matrix}C^3H^5{}'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$	$\left.\begin{matrix}C^3H^5{}'''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$
Glycérine.	Glycide.
$\left.\begin{matrix}(C^3H^5{}''')^2\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^5$	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5{}''')^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$
Alcool diglycérique.	1er anhydride diglycérique.
$\left.\begin{matrix}(C^3H^5{}''')^3\\H^5\end{matrix}\right\}\Theta^7$	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5{}''')^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^6$
Alcool triglycérique.	1er anhydride triglycériq

Lorsque nous nous sommes occupé de l'acide phosph avons vu que cet acide peut donner naissance à des p densés, et qu'à chacun de ces produits condensés c premier anhydride polymère du premier anhydride p La découverte des glycérines et des glycols condens première fois jeté du jour sur ces composés minéraux était difficile et dont la vraie constitution ne pouvait é par analogie.

Nomenclature des éthers du glycol et de la — La nomenclature que l'on a adoptée pour les éth simplicité extrême. On fait suivre le nom du glycol ou rine de celui de l'acide dont l'éther renferme le radi

éther, on devrait faire un nom conjugué à l'aide du nom des deux acides. Ainsi l'on dirait acétobenzoïcine du glycol, chlorhydrobromhydrine glycérique. Enfin, lorsque l'éther renferme un radical d'alcool, on met quelquefois le nom de ce radical avant celui de l'alcool polyatomique, de façon à réunir ces deux noms en un seul. On dit, par exemple, à volonté : diéthyline glycérique, glycérine diéthylique et diéthyl-glycérine.

Composés glycériques des acides polybasiques. — Lorsqu'on traite la glycérine par un acide polybasique, les deux corps s'unissent encore en éliminant de l'eau. Les produits formés appartiennent à un type plus condensé que chacun de leurs générateurs et jouissent de propriétés acides. Ce sont des produits de condensation.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES.

On ne connait jusqu'ici qu'un seul alcool tétratomique (il se pourrait, cependant, que la méconine $C^{10}H^{10}O^4$ en fût également un). C'est l'érythrite $C^4H^{10}O^4$. Ce corps dérive de l'hydrocarbure fondamental C^4H^{10}, comme en dérivent l'alcool butylique et le butylglycol, dont il diffère seulement par la quantité d'oxygène.

La vraie formule de l'érythrite a été fixée par M. de Luynes. Ce chimiste, en soumettant ce corps à l'action de l'acide iodhydrique, l'a transformé en un composé isomère de l'iodure de butyle C^4H^9I; ce qui démontre que l'érythrite renferme 4 atomes de carbone et 10 d'hydrogène :

$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{7\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Iodhydrate de butylène.}}{C^4H^9I} + \underset{\text{Iode.}}{3\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\Big)}$$

M. Berthelot a reconnu que l'érythrite se combine directement aux acides avec élimination d'eau, à la manière des alcools, et a donné aux éthers formés le nom d'érythrides.

Si l'on considère que dans toutes les séries où l'on connait plusieurs alcools d'atomicité différente l'oxygène croît dans la formule de ces alcools comme l'atomicité, si bien que l'atomicité est toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène, on ne pourra douter que l'atomicité *de l'érythrite* ne soit égale à 4. L'érythrite est donc

l'alcool tétratomique d'une série qui renferme déjà un alcool et un glycol, mais dont la glycérine manque encore.

$C^4H^{10}O$	$C^4H^{10}O^2$	$C^4H^{10}O^3$	$C^4H^{10}O^4$
ALCOOL BUTYLIQUE.	BUTYL-GLYCOL.	BUTYL-GLYCÉRINE. (INCONNUE).	ÉRYTHRITE.

Soumise à l'action oxydante du noir de platine, l'érythrite donne un acide qui n'est point encore étudié.

ALCOOLS PENTATOMIQUES

On ne connaît jusqu'ici avec certitude aucun alcool pentatomique. Mais il existe deux corps isomères, la pinite et la quercite, qui pourraient remplir cette lacune.

Ces deux composés ont pour formule $C^6H^{12}O^5$, et M. Berthelot a démontré qu'ils font fonction d'alcools. En considérant qu'ils renferment 5 atomes d'oxygène on sera donc conduit à les envisager comme des alcools pentatomiques.

Toutefois il est à remarquer que si notre supposition est exacte la pinite et la quercite constitueraient des alcools saturés ou non, isologues de l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$. Or si un tel alcool était soumis à l'action des oxydants il devrait fournir une première aldéhyde $C^6H^{12}O^5$.

D'ailleurs les alcools peuvent donner naissance à un nombre d'aldéhydes égal à celui qui représente leur atomicité ; et la dernière, la moins hydrogénée de ces aldéhydes, doit seule avoir perdu complétement la fonction d'alcool. Les autres ont probablement à la fois des propriétés alcooliques et des propriétés aldéhydiques; les premières de ces propriétés dominant dans les premiers produits d'oxydation, les dernières dans les derniers.

Si donc on obtenait la première aldéhyde $C^6H^{12}O^5$ de l'alcool pentatomique inconnu $C^6H^{14}O^5$, cette aldéhyde fonctionnerait encore comme un alcool tétratomique.

La pinite est-elle la première aldéhyde de l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$, ou est-elle un alcool isologue du premier? Il est actuellement impossible de résoudre cette question. Toutefois, si la pinite et la quercite sont des corps non saturés, on pourrait les transformer en l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$ par l'action de l'hydrogène naissant. On verrait ensuite si cet alcool régénérerait ou non ces corps par l'oxydation.

Si la régénération avait lieu on en conclurait la nature aldéhydique de la pinite et de la quercite, sinon on serait conduit à penser que ces corps sont simplement des alcools pentatomiques; en effet, un alcool par l'oxydation donne des aldéhydes, mais jamais d'autres alcools isologues du premier.

ALCOOLS HEXATOMIQUES

On connaît deux corps isomères, la mannite et la dulcite $C^6H^{14}O^6$, qui fonctionnent comme des alcools hexatomiques et donnent naissance à deux séries parallèles de composés. L'étude des alcools hexatomiques se réduira pour nous à l'étude de la mannite, le mieux étudié de ces deux produits.

Action de la chaleur sur la mannite. — La mannite est solide. Maintenue à une température de 200° environ, elle fond, et une espèce d'ébullition se manifeste; une partie du produit se trouve alors transformé en un premier anhydride sirupeux, la mannitane $C^6H^{12}O^5$:

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{MANNITANE.}}{C^6H^{12}O^5}$$

La mannitane est susceptible, en absorbant l'humidité, de revenir à l'état de mannite.

Action des oxydants.— Lorsque les oxydants énergiques agissent sur la mannite ils détruisent la molécule et donnent lieu à la formation de l'acide oxalique; lorsqu'ils sont moins énergiques ils donnent naissance à un acide qui paraît être analogue ou identique avec l'acide saccharique, et avoir pour formule comme ce dernier $C^6H^{10}O^8$.

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^4} = \underset{\text{ACIDE SACCHARIQUE.}}{C^6H^{10}O^8} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O}$$

Enfin, par l'action ménagée du noir de platine, la mannite a été transformée à la fois en un acide, l'acide mannitique, dont la formule est $C^6H^{12}O^7$, et en un corps sucré, la *mannitose*, répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$.

$$\underset{\text{MANNITE.}}{2C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{MANNITOSE.}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE MANNITIQUE.}}{C^6H^{12}O^7} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

La transformation de la mannite en acides mannitique et saccharique est tout à fait analogue à la transformation du glycol en acides glycolique et oxalique.

Action des acides monoatomiques. — A 100° la mannite n'absorbe pas l'acide chlorhydrique gazeux, mais si l'acide est en solution aqueuse concentrée, elle s'y combine en éliminant de l'eau et donne naissance à un composé neutre.

Avec les acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc., et à une température de 250°, il se produit également des composés neutres avec élimination d'eau.

Ces diverses combinaisons sont analogues aux éthers simples ou aux éthers composés des autres alcools, et particulièrement de la glycérine. M. Berthelot désigne ces corps sous le nom de mannitanides.

L'acide azotique monohydraté convertit la mannite en mannite hexanitrique $\left.\begin{matrix}C^6H^{8\,vi}\\(AzO^2)^6\end{matrix}\right\}O^6$.

Action des acides polybasiques. — Les acides polybasiques se comportent avec la mannite comme avec la glycérine ou les glycols, c'est-à-dire qu'ils produisent des composés condensés jouissant de propriétés acides. C'est ainsi qu'avec l'acide tartrique on obtient l'acide manni-tartrique $\left.\begin{matrix}C^6H^{8\,vi}\\(C^4H^2O^{2\,iv})^6\\H^{18}\end{matrix}\right\}O^{12}$, qui se rapporte au type $\left.\begin{matrix}H^{24}\\H^{24}\end{matrix}\right\}O^{24}$.

Action de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique transforme à chaud la mannite en iodhydrate d'hexylène, avec production d'eau et dépôt d'iode :

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{11\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{IODHYDRATE D'HEXYLÈNE.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{IODE.}}{5\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{EAU.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Cette réaction, due à MM. Wanklyn et Erlenmeyer, a fixé définitivement la formule de la mannite.

Action des alcools. — Les alcools monoatomiques n'agissent pas directement sur la mannite, mais si l'on chauffe leur éther bromhydrique dans un tube scellé à la lampe avec de la mannite, de

l'eau et de la potasse, il se produit un éther alcoolique de la mannite. C'est de cette manière que M. Berthelot a obtenu le composé

$$\left.\begin{matrix} C^6H^{8vi} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^5,$$ qu'il dérive de la mannitane.

Action des bases. — Les bases se combinent de toutes pièces avec la mannite, comme elles se combinent aussi de toutes pièces avec les autres alcools.

Saponification des mannitanides. — Les mannitanides traitées par les bases ne régénèrent pas la mannite, mais donnent le premier anhydride de ce corps, la mannitane $C^6H^{12}O^5$. Dans une expérience sur la mannite butyrique, M. Berthelot a même obtenu un second anhydride auquel il a donné le nom de mannide, et qui répond à la formule $C^6H^{10}O^4$. Cet anhydride peut régénérer la mannite en absorbant de l'eau.

Chauffée avec les acides, la mannitane régénère les mannitanides primitifs. Il paraît en être de même du mannide.

Discussion des faits précédemment énumérés. — Du fait de la production de la mannitane dans la saponification des mannitanides et de la production des mannitanides à l'aide de la mannitane, M. Berthelot conclut :

Que la mannite n'est point un alcool, que les propriétés alcooliques résident dans la mannitane; enfin, il assigne à ce dernier corps une atomicité égale à 6.

Nous ne saurions accepter cette manière de voir. Il n'est pas douteux que la mannitane ne soit un alcool, puisque nous avons vu que les anhydrides alcooliques conservent les fonctions des corps dont ils dérivent lorsqu'ils renferment encore de l'hydrogène typique. Mais le vrai alcool, l'alcool fondamental, est la mannite. La mannite a une atomicité égale à 6, comme l'indiquent ses six atomes d'oxygène et comme l'indique aussi le fait de la substitution possible de six fois le groupe AzO^2 à 6H dans la mannite hexanitrique.

La mannitane n'est qu'un anhydride qui possède deux atomes d'hydrogène typique de moins que son générateur, et qui doit faire fonction d'alcool tétratomique.

Cette théorie rend compte des faits tout aussi bien que celle de M. Berthelot, et elle a de plus l'avantage considérable de ne point

être en désaccord avec les lois observées dans les autres séries alcooliques.

L'étude des alcools condensés a montré qu'à mesure que les molécules se compliquent, le composé fondamental a de moins en moins de stabilité, et les anhydrides de plus en plus de tendance à se produire. Ainsi le glycol ordinaire a une stabilité telle qu'on l'obtient par l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'eau. Le décyl-glycol, au contraire, est si instable que dans la saponification de ses éthers il se décompose et fournit seulement son anhydride.

Appliquons ces données à la mannite; les faits deviennent d'une clarté extraordinaire. Lorsqu'on chauffe la mannite avec un acide il se produit un éther hexatomique. Cherche-t-on à saponifier cet éther, le groupe mannite n'ayant pas une stabilité suffisante pour résister à l'ébranlement moléculaire qu'on lui fait subir, on n'obtient qu'un anhydride de cet alcool, la mannitane ou même le mannide.

Vient-on maintenant à chauffer cet anhydride avec un acide, il commence d'abord par se saturer en s'unissant à un nombre de molécules de l'acide hydraté équivalent au nombre de molécules d'eau par lesquelles il diffère de la mannite. La mannitane s'unit donc à une et le mannide à deux molécules acides. Cette première réaction donne naissance, selon l'anhydride employé, à un éther mono ou biacide de la mannite; elle est analogue à celle qui se produit lorsqu'on soumet l'oxyde d'éthylène ou l'épichlorhydrine à l'action des acides.

L'éther mannitique une fois formé peut, par une action éthérifiante ultérieure, se transformer en mannite, di, tri.., hexacide.

La seule objection que M. Berthelot puisse opposer à cette interprétation rationnelle des faits, c'est que les analyses des composés dont nous parlons ne répondent point à la formule d'une mannite hexacide, et répondent au contraire à celle d'un éther hexacide de la mannitane. M. Berthelot cherche en effet à établir qu'entre la composition d'un éther hexacide de la mannite et d'un éther hexacide de la mannitane il y a une différence plus grande que celle qui peut résulter d'une erreur d'analyse. Ce fait serait concluant si l'on pouvait être absolument sûr de la pureté du produit que l'on analyse. Mais comme la mannitane peut après tout jouer le rôle d'un alcool tétratomique, puisqu'elle renferme encore quatre

atomes d'hydrogène typique, on peut très-bien avoir des mélanges d'éthers mannitiques et d'éthers mannitaniques que l'analyse est impuissante à déterminer; enfin il est probable que lorsqu'on chauffe à 200° la mannite avec un acide, la portion de ce sucre qui n'entre pas en réaction se transforme en mannitane et que cet anhydride se combine à l'éther mannitique déjà produit en donnant naissance à des composés condensés qui viennent encore augmenter la confusion. A plus forte raison un tel phénomène doit-il se produire lorsqu'on chauffe directement la mannitane avec un acide.

En résumé, nous considérons la mannite comme un alcool hexatomique et la mannitane comme un anhydride pouvant jouer le rôle d'alcool tétratomique, mais ayant plus de tendance à se combiner aux acides sans élimination d'eau pour régénérer un éther monoacide de son alcool générateur.

L'oxydation de la mannite vient à l'appui de notre interprétation. Si c'est la mannitane qui joue le rôle d'alcool, le premier acide de cet alcool aura pour formule $C^6H^{10}O^6$, et le second $C^6H^8O^7$, ainsi que l'indiquent les deux équations ci-dessous :

$$\underset{\text{MANNITANE.}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^2} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{1}^{\text{er}}\text{ ACIDE.}}{C^6H^{10}O^6}$$

$$\underset{\text{MANNITANE.}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^4} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} + \underset{\text{2}^{\text{e}}\text{ ACIDE.}}{C^6H^8O^7}$$

Si, au contraire, c'est la mannite qui fait fonction d'alcool, les deux premiers acides qui en dériveront par oxydation auront pour formule $C^6H^{12}O^7$ et $C^6H^{10}O^8$, comme le démontrent les deux équations suivantes :

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^2} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{1}^{\text{er}}\text{ ACIDE.}}{C^6H^{12}O^7}$$

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^4} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} + \underset{\text{2}^{\text{e}}\text{ ACIDE.}}{C^6H^{10}O^8}$$

Or l'acide $C^6H^{12}O^7$ n'est autre que l'acide mannitique obtenu par M. Gorup Besanez en oxydant la mannite par le noir de platine, et l'acide $C^6H^{10}O^8$ n'est autre que l'acide saccharique, lequel s'obtient lorsqu'on oxyde la mannite par l'acide azotique.

En dehors de la mannite et de la dulcite, il existe une classe de corps isomères connus sous le nom de glucoses et répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. Ces corps peuvent se combiner aux acides comme

la mannite, mais quelle est leur atomicité? Sont-ce des alcools hexatomiques isologues de la mannite comme leurs six atomes d'oxygène paraissent l'indiquer? Ne seraient-ce pas plutôt des alcools aldéhydes dérivés de la mannite et de la dulcite et fonctionnant encore comme alcools avec une atomicité égale à 5 ?

M. Berthelot pose ces deux hypothèses sans les résoudre. Nous croyons pourtant que l'on peut arriver à une solution.

M. Lippemann a découvert que la glucose ordinaire absorbe l'hydrogène naissant et se transforme en mannite. On ne peut donc plus considérer ce corps comme un alcool hexatomique dérivé d'un hydrocarbure saturé C^6H^{12}. Mais nous avons vu qu'un hydrocarbure non saturé peut donner des dérivés saturés au même degré que lui. Dès lors la glucose peut être aussi bien un alcool non saturé qu'un aldéhyde, et l'expérience de M. Lippemann ne jette aucun jour sur ce point.

Mais jusqu'ici nous ne connaissons aucun exemple d'un alcool qui, en s'oxydant, perde de l'hydrogène et donne naissance à un nouvel alcool isologue du premier. Dans ce cas c'est toujours une aldéhyde qui se forme. Or M. Gorup Besanez a obtenu une glucose par l'oxydation de la mannite, et cette réaction donne un grand poids à l'opinion qui voit dans les glucoses des aldéhydes de premier degré.

Voici encore une seconde preuve : la glucose par les oxydants se transforme en acide saccharique, et cette oxydation ne s'explique bien qu'en admettant que ce corps est un alcool aldéhyde, car alors seulement on comprend qu'il puisse fixer un atome d'oxygène avant de subir une nouvelle substitution.

Quant à la question de savoir si ce sont les glucoses qui font fonction d'alcool ou leurs premiers anhydrides les glucosanes $C^5H^{10}O^5$, nous aurions à répéter ici ce que nous avons dit au sujet de la mannite. D'ailleurs nous nous rapprochons tout à fait ici des opinions de M. Berthelot qui admet des éthers de glucoses et des éthers de glucosanes comme étant possibles les uns et les autres. En résumé, nous considérons les glucoses comme jouant le rôle d'aldéhydes du premier degré et d'alcools pentatomiques, et comme étant susceptibles de produire des anhydrides, les glucosanes qui conservent les fonctions des corps dont ils dérivent. Les glucoses connues sont jusqu'ici fort nombreuses. Ce sont :

1° La glucose ordinaire, elle se produit par l'hydratation de l'amidon sous l'influence des acides dilués ou sous l'influence de la diastase, ferment qui existe dans l'orge germé (smalt); cette glucose se trouve en outre dans le miel, le sucre interverti et le sucre de raisin; elle constitue à elle seule le principe sucré des diabétiques;

2° La maltose, qui ne diffère de la glucose que par son pouvoir rotatoire et que l'on obtient en ne prolongeant pas trop longtemps l'action de l'orge germé sur l'amidon;

3° La lévulose, qui existe dans le sucre de canne interverti par les acides, et que l'on obtient pure en hydratant par les acides étendus un composé analogue à l'amidon, l'inuline;

4° La mannitose, obtenue par l'oxydation de la mannite;

5° La galactose, que l'on prépare en faisant agir les acides sur la lactose ou sucre de lait;

6° L'inosite, que l'on retire de la chair musculaire;

7° La sorbine, que l'on extrait du jus de baies de sorbier;

8° L'eucalyne, qui se produit dans la fermentation de la mélitose par suite de la destruction d'un autre principe sucré qui, uni à l'eucalyne, paraît constituer la mélitose.

Les quatre premières de ces glucoses ont entre elles de grandes analogies; elles ne diffèrent guère que par leur pouvoir rotatoire, par certaines propriétés physiques et par quelques propriétés chimiques de peu d'importance. Ce sont plutôt quatre états allotropiques d'un même corps que quatre isomères.

La galactose s'éloigne davantage des corps précédents. En effet, tandis que ceux-ci fournissent de l'acide saccharique par l'oxydation, la galactose fournit un acide isomère de ce dernier, l'acide mucique $C^6H^{10}O^8$.

Quant aux trois dernières glucoses, elles diffèrent encore par des propriétés plus marquées. Pendant que toutes les autres peuvent, sous l'influence de la levûre de bière, subir la fermentation alcoolique, ces derniers corps ne fermentent pas du tout ou ne fermentent que dans des conditions toutes spéciales.

A l'exception de l'inosite, les glucoses s'altèrent à 100°, sous l'influence des alcalis, réduisent le tartrate cupro-potassique avec précipitation de sous-oxyde de cuivre de couleur rouge et ne sont point charbonnés à froid par l'acide sulfurique concentré. Ils se dis-

tinguent nettement de la mannite et de la dulcite, qui ne s'altèrent pas sous l'influence des alcalis à 100°.

Les éthers des glucoses ont reçu le nom de glucosides.

Un grand nombre de glucosides existent dans les végétaux, tels sont : l'amygdaline, l'arbutine, la phillyrine, le salicine, l'esculine, la populine, etc. Tous ces corps sont susceptibles, sous l'influence des agents d'hydratation, d'absorber les éléments de l'eau et de se dédoubler en glucose et en une foule d'autres produits, parmi lesquels on trouve : des acides, des aldéhydes, des ammoniaques, des phénols. Nous n'avons pas à nous étendre sur ces substances. Un fait seulement nous arrêtera, celui que l'on observe dans la saponification de la populine.

La populine a pour formule $C^{20}H^{22}O^{8}$. C'est un glucoside benzoïco-saligénique dont la formule rationnelle peut être écrite $\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ C^7H^7O' \\ C^7H^5O' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6$. C^6H^6 est le radical hexatomique de la glucose, C^7H^7O le résidu monoatomique qui dérive de la saligénine $C^7H^8O^2$ par l'élimination du groupe HO, et C^7H^5O le radical monoatomique de l'acide benzoïque.

En absorbant les éléments de l'eau la populine doit donc pouvoir se transformer en glucose, saligénine et acide benzoïque;

$$\underset{\text{POPULINE.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ C^7H^7O' \\ C^7H^5O' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} = \underset{\text{GLUCOSE.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6} + \underset{\text{SALIGÉNINE.}}{C^7H^8O^2} + \underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Toutefois, si les actions sont ménagées, ce dédoublement complet ne se fait pas d'un seul coup, on obtient d'abord de l'acide benzoïque et de la salicine :

$$\underset{\text{POPULINE.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ C^7H^7O' \\ C^7H^5O' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^6} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{SALICINE.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ C^7H^7O' \\ H^5 \end{matrix}\right\} O^6} + \underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Ce n'est que par une action ultérieure que la salicine se transforme elle-même en saligénine et en glucose.

On voit par là que dans la saponification des glucosides on peut, si la réaction est convenablement choisie et suffisamment ménagée, retirer un à un pour ainsi dire les divers produits qui entrent dans la composition de ces corps.

Alcools polyglucosiques. — Les chimistes n'ont pas réussi, jusqu'ici, à obtenir synthétiquement les alcools polyglucosiques à l'aide de la glucose, ce dernier corps ne présentant pas une suffisante résistance aux réactifs ; mais la nature végétale nous fournit un certain nombre de composés isomères qui répondent tous à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, et qui représentent évidemment l'alcool diglucosique. Ces corps sont : le sucre de canne ou saccharose (sucre ordinaire); la mélitose, extraite de la manne d'Australie ; la tréhalose, que l'on retire d'une manne de Turquie nommée tréhala; la mycose, extraite du seigle ergoté; la mélézitose, qui a été retirée de la manne de Briançon, exsudation sucrée du mélèze; la lactose, ou sucre de lait, et la parasaccharose, obtenue en transformant le sucre de canne par un ferment spécial.

Un fait domine l'étude de ces corps qui ne laisse aucun doute sur leur constitution : ils sont susceptibles de se dédoubler par l'hydratation en deux molécules d'une glucose unique ou de deux glucoses isomériques. Il est évident que si le dédoublement donnait toujours naissance à une seule et même glucose, il serait difficile de s'en rendre compte. Heureusement plusieurs de ces composés se dédoublent en deux glucoses isomères que l'on peut séparer. L'analogie de propriétés qui existe entre tous ces corps permet, par suite, d'affirmer que les autres subissent le même dédoublement, avec cette seule différence qu'au lieu de produire deux glucoses distinctes, ils produisent deux molécules d'une seule et même glucose.

C'est dans le dédoublement de la saccharose et de la mélitose qu'il se produit deux glucoses différentes. Avec la saccharose, il se forme de la glucose et de la lévulose ; avec la mélitose, il se produit de l'eucalyne et de la glucose. Les ferments qui agissent facilement sur la glucose et n'agissent pas sur l'eucalyne, permettent de séparer ces deux corps. Quant à la lévulose, on la sépare de la glucose en mettant à profit le peu de solubilité du composé qu'elle forme avec la chaux, comparativement au composé calcique de la glucose, qui est très-soluble.

La formule rationnelle qui rend compte du dédoublement du sucre de canne et de ses isomères est :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ H^{10}\end{matrix}\right\}O^{11} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ H^6\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

SUCRE DE CANNE. — EAU. — GLUCOSE. — LÉVULOSE.

On voit que ces sucres ne sont autres que les alcools diglucosiques provenant de la condensation en une seule molécule, soit de deux molécules d'une même glucose, soit de deux molécules de deux glucoses distinctes, avec élimination d'eau.

On voit, de plus, que le sucre de canne et ses isomères sont des alcools dékatomiques. Toutefois la démonstration expérimentale de ce fait présente de grandes difficultés, à cause de l'extrême instabilité des composés dont il s'agit.

Anhydrides des alcools diglucosiques. — De même qu'à la lévulose correspond un anhydride connu, la lévulosane, qui en dérive par perte de H^2O, et aux autres glucoses des anhydrides peu connus qui en dérivent de la même manière. De même aux alcools di, tri...*n* glucosiques doivent correspondre des anhydrides qui en dérivent par élimination de une, deux, trois... *n* molécules d'eau.

Or, si nous établissons les formules qu'auraient les premiers anhydrides des divers alcools polyglucosiques, nous verrons qu'ici, comme pour les anhydrides des glycols ou des glycérines condensés, ces formules sont des multiples les unes des autres :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ H^6\end{matrix}\right\}O^6 - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ H^4\end{matrix}\right\}O^5 = C^6H^{10}O^5}$$

GLUCOSE. — EAU. — 1er ANHYDRIDE GLUCOSIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ H^{10}\end{matrix}\right\}O^{11} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ H^8\end{matrix}\right\}O^{10} = C^{12}H^{20}O^{10}}$$

ALCOOL DIGLUCOSIQUE. — EAU — 1er ANHYDRIDE DIGLUCOSIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ H^{14}\end{matrix}\right\}O^{16} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ C^6H^{6VI}\\ H^{12}\end{matrix}\right\}O^{15} = C^{18}H^{30}O^{15}}$$

ALCOOL TRIGLUCOSIQUE. — EAU. — 1er ANHYDRIDE TRIGLUCOSIQUE.

La formule $C^6H^{10}O^5$ du premier anhydride glucosique est le rapport adopté pour représenter la composition d'une série de corps qui tous peuvent produire de la glucose en s'hydratant.

Ces corps sont les diverses espèces de fécule et l'amidon, que l'on désigne sous le nom général de substances amylacées; l'inuline, la cellulose, la dextrine et les gommes.

Bien qu'ayant une composition constante, la matière amylacée, l'inuline et la cellulose ne cristallisent point et présentent une structure fibreuse ou cellulaire, facilement reconnaissable au microscope. Ce sont des débris d'organes, des corps organisés. La dextrine et les gommes ne présentent plus la structure organisée, mais elles ne présentent pas encore la structure cristalline; elles servent de type à toute cette classe de substances qui sont susceptibles de former des masses partout homogènes, sans aspect cristallin, et que l'on nomme *corps colloïdaux*.

La formule la plus simple qui puisse exprimer la constitution de ces corps est celle du premier anhydride glucosique $C^6H^{10}O^5$, mais rien ne démontre que cette formule représente vraiment le poids de la molécule de ces corps. Bien plus, leur état organisé ou tout au moins colloïdal paraît prouver que leur molécule correspond à une formule multiple de la précédente. Ces corps seraient donc les premiers anhydrides des alcools polyglucosiques. Ils pourraient aussi être ces alcools eux-mêmes, parce que l'analyse ne saurait décider entre deux formules aussi voisines que celles de l'alcool triglucosique, $C^{18}H^{32}O^{16}$ et celle de son premier anhydride

$$C^{18}H^{30}O^{15}.$$

Pour déterminer le degré de complication moléculaire des divers corps qui nous occupent, on doit s'appuyer sur ce fait exposé plus haut, que dans la saponification des éthers glucosiques, on peut retirer, pour ainsi dire une à une, les diverses substances qui entrent dans leur composition.

Si donc l'amidon était l'anhydride diglucosique, il devrait, sous les influences hydratantes, se résoudre d'un seul coup en deux molécules de glucose. Mais si l'amidon était l'anhydride triglucosique ou l'alcool triglucosique lui-même, il devrait pouvoir sous l'influence de réactifs peu énergiques, se dédoubler premièrement en glucose et en alcool ou anhydride diglucosique, lequel, par une action

plus énergique, se transformerait ensuite en deux molécules de glucose :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ C^6H^{6vi} \\ C^6H^{6vi} \\ H^{12} \end{matrix}\right\} O^{15}}_{\text{1}^{\text{er}}\text{ anhydride triglucosique.}} + H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{glucose.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^{6vi} \\ C^6H^{6vi} \\ H^8 \end{matrix}\right\} O^{10}}_{\text{1}^{\text{er}}\text{ anhydride diglucosique.}}$$

Or, c'est ce dernier cas, que l'on observe. M. Musculus a vu que, lorsqu'on fait agir la diastase sur l'amidon, celui-ci se dédouble en dextrine et glucose. Sous l'influence des acides étendus à la température de 100°, la dextrine se transforme à son tour en glucose. L'amidon doit être, par suite, considéré comme l'alcool ou l'anhydride triglucosique. Lorsqu'on l'hydrate, il donne de la glucose et de la dextrine qui représente l'anhydride diglucosique, puis celle-ci se résout en deux nouvelles molécules de glucose ; l'amidon doit donc être représenté par une des deux formules $C^{18}H^{32}O^{16}$ ou $C^{18}H^{30}O^{15}$.

Quant à la cellulose, il est clair que si l'amidon est un produit de condensation, elle doit en être un aussi, puisque sa structure est plus organisée encore. On ignore s'il existe plusieurs espèces de celluloses. Jusqu'ici, on n'en connaît qu'une. Mais on se sert pour la purifier des alcalis et des acides bouillants, et ces moyens pourraient bien ramener à cet état unique des produits beaucoup plus compliqués.

Quoi qu'il en soit, dans la saccharification de la seule cellulose que nous connaissions, on n'a pas observé de dédoublement semblable à celui que subit l'amidon, et l'on ne peut rien présumer sur le degré de condensation de ce corps.

Ces considérations sur l'amidon ou la cellulose, bien que reposant encore sur des hypothèses, sont d'une haute importance. Si les faits qu'elles font pressentir étaient rigoureusement démontrés, ces corps ne seraient plus les générateurs des glucoses, ils seraient engendrés par eux.

Du reste, si les principes immédiats azotés des animaux et des végétaux, tels que les principes albuminoïdes (*voy.* Corps non séries) et la gélatine, étaient des dérivés ammoniacaux des glucoses, comme certaines expériences le font supposer, les glucoses seraient

le foyer de production de toutes les substances organisées, l'élément premier de la vie.

Ces questions sont sans doute encore fort obscures et ne laissent pas espérer une solution prochaine ; mais les hypothèses auxquelles elles donnent lieu se déduisent des faits que nous connaissons avec une logique si ferme, et sont d'une importance telle que j'ai cru devoir les indiquer ici.

Les composés que nous venons de passer en revue comme représentant les classes des alcools tétra, penta et hexatomiques, ont été réunis jusqu'ici sous le nom de *sucres*. Ainsi, l'érythrite, la mannite, la dulcite, les glucoses, le sucre de canne et ses isomères étaient des sucres. Nous n'avons pas cru devoir conserver cette dénomination générale, qui ne repose sur aucun caractère commun bien déterminé.

MERCAPTANS ET LEURS ÉTHERS PROPREMENT DITS

En substituant le soufre, le sélénium ou le tellure à l'oxygène, dans les alcools de diverse atomicité, on a des alcools sulfurés, séléniés ou telluriés, que l'on désigne sous le nom de mercaptans, mercaptans séléniés et mercaptans telluriés.

A ces alcools, comme aux alcools ordinaires, correspondent des éthers proprement dits. Ces éthers en dérivent par la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène typique qu'ils contiennent, c'est ce qui arrive avec les mercaptans monoatomiques; ou par l'élimination de H^2S, c'est ce qui arrive avec les mercaptans biatomiques.

Mercaptans monoatomiques et leurs éthers. — Les alcools monoatomiques dont l'oxygène serait remplacé par du tellure ne sont point encore connus; mais on connaît ceux où il est remplacé par du soufre ou du sélénium.

On prépare les mercaptans et les mercaptans séléniés en distillant les sels des éthers sulfuriques acides avec du sulfhydrate ou avec du sélénhydrate de potasse. On peut remplacer le sel de l'éther sulfurique acide par un éther chlorhydrique ou bromhydrique :

$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sulfhydrate de potasse.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Mercaptan.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} S}$$

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} Se = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Se$$

SULFOVINATE DE POTASSE. — SÉLÉNHYDRATE DE POTASSE. — SULFATE NEUTRE DE POTASSE. — MERCAPTAN SÉLÉNIÉ.

En substituant au sulfhydrate et au sélénhydrate alcalins un monosulfure, un monoséléniure ou même un monotelluriure, on obtient les sulfures, séléniures et telluriures des radicaux alcooliques, c'est-à-dire les éthers proprement dits des mercaptans, des mercaptans séléniés et des mercaptans telluriés inconnus :

$$\left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} S \qquad \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} Se \qquad \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} Te$$

Enfin, en remplaçant les monosulfures par des bisulfures, on donne naissance aux bisulfures $\left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} S^2$ des mêmes radicaux.

Les alcools sulfurés attaquent le mercure ; là même est l'origine de leur nom (mercaptan vient de *mercurium captans*). Ce sont des corps fétides. Le potassium et le sodium y développent de l'hydrogène en s'y substituant. Ils font la double décomposition avec la plupart des sels métalliques, en donnant des précipités qui résultent du remplacement de leur hydrogène typique par un métal.

Sous l'influence de l'acide azotique les mercaptans fixent trois atomes d'oxygène :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} S\right) + 3\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

MERCAPTAN. — OXYGÈNE. — ACIDE ÉTHYL-SULFUREUX.

Les corps ainsi produits ont été considérés à tort comme des éthers sulfureux acides. Ce sont bien plutôt des acides monoatomiques dont le radical se forme par l'addition du sulfuryle $SO^{2''}$ au radical alcoolique. Ils représentent des acides monobasiques analogues à l'acide propionique, dans lesquels le groupe biatomique CO'' est remplacé par le groupe $SO^{2''}$:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5(SO^{2''})' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^5(CO'')' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ACIDE ÉTHYLSULFUREUX. — ACIDE PROPIONIQUE.

On peut encore préparer ces acides par l'oxydation des bisulfures de radicaux d'alcools :

$$2\left[\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\Big\} S^2\right] + 2\left(\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\} O\right) + 5\left[\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\Big\}\right] = 4\left(\begin{matrix}[CH^3(SO^{2''})]' \\ H\end{matrix}\Big\} O\right)$$

BISULFURE DE MÉTHYLE. EAU. OXYGÈNE. ACIDE MÉTHYL-SULFUREUX.

Les mercaptans séléniés sont fétides. On les a fort peu étudiés. Leurs propriétés semblent être semblables à celles de leurs congénères sulfurés.

Les séléniures et les tellurures des radicaux alcooliques jouent le rôle de radicaux composés. Ils peuvent s'unir directement au chlore, au brome et à l'oxygène :

$$\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\Big\} Se + \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\Big\} Se,Cl^2$$

SÉLÉNIURE D'ÉTHYLE. CHLORE. CHLORURE DE SÉLÉNÉTHYLE.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\Big\} Te\right) + \begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\Big\} Te.O\right)$$

TELLURURE D'ÉTHYLE. OXYGÈNE. OXYDE DE TELLURÉTHYLE.

Leurs oxydes font la double décomposition avec les acides et donnent des sels. Les bibromures et bichlorures de sélénéthyle et de telluréthyle démontrent la tétratomicité du tellure et du sélénium, dont les perchlorures $SeCl^4$ et $TeCl^4$ nous avaient déjà fourni des preuves.

Mercaptans diatomiques et leurs éthers. — On obtient les mercaptans diatomiques, c'est-à-dire les glycols sulfurés, en faisant agir les dibromhydrines des glycols sur les sulfhydrates alcalins :

$$\begin{matrix}C^2H^{4''} \\ Br^2\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\Big\} S\right) = 2\left(\begin{matrix}K \\ Br\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}C^2H^{4''} \\ H^2\end{matrix}\Big\} S^2$$

BROMURE D'ÉTHYLÈNE. SULFHYDRATE DE POTASSE. BROMURE DE POTASSIUM. SULFHYDRATE D'ÉTHYLÈNE (MERCAPTAN ÉTHYLÉNIQUE).

Ils sont imparfaitement connus.

Quant à leurs anhydrosulfides, c'est-à-dire aux sulfures de leurs radicaux, on les prépare en substituant un monosulfure au sulfhydrate alcalin dans l'opération précédente :

$$\begin{matrix}C^2H^{4''} \\ Br^2\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}K \\ K\end{matrix}\Big\} S = 2\left(\begin{matrix}K \\ Br\end{matrix}\Big\}\right) + C^2H^4S$$

BROMURE D'ÉTHYLÈNE. MONOSULFURE DE POTASSIUM. BROMURE DE POTASSIUM. SULFURE D'ÉTHYLÈNE.

Un seul de ces corps est bien connu ; c'est le sulfure d'éthylène, dont l'étude est due à M. Crafts. Ce chimiste a reconnu que ce corps se combine directement au brome, en donnant le bromure $G^2H^4SBr^2$, lequel au contact de l'eau se décompose en acide bromhydrique et oxyde de sulfure d'éthylène.

$$\underset{\text{BROMO-SULFURE D'ÉTHYLÈNE.}}{G^2H^4SBr^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{ACIDE BROMHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{OXYSULFURE D'ÉTHYLÈNE.}}{G^2H^4S\Theta}$$

On obtient le même oxyde $G^2H^4S\Theta$ en chauffant à 100° l'oxyde d'éthylène avec l'acide azotique monohydraté. Il est soluble dans l'eau et cristallisable. La potasse le décompose. A 150° l'acide azotique le transforme en un nouvel oxyde également cristallisable, qui a pour formule $G^2H^4S\Theta^2$. Ce dernier est totalement insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide azotique fumant d'où l'eau le précipite ; la potasse le dissout aussi, mais les acides ne le précipitent pas de cette dissolution. Les alcalis paraissent donc le transformer en un corps doué de propriétés nouvelles et faiblement acides.

Mercaptans triatomiques (glycérines sulfurées). — On obtient ces corps par l'action des trichlorhydrines glycériques sur le sulfhydrate de potasse. Ces corps sont encore imparfaitement connus.

PSEUDO-ALCOOLS

Dans les formules que nous avons données pour les alcools, nous avons toujours admis l'existence d'un radical d'une atomicité égale au nombre d'atomes d'hydrogène typique que ces alcools renferment. M. Liebig est le premier qui ait admis la présence de ces radicaux dans les alcools monoatomiques alors seuls connus. M. Dumas considérait autrement la constitution de ces corps. Il les envisageait comme résultant de l'union de l'eau avec un hydrocarbure analogue à l'éthylène.

L'alcool ordinaire serait exprimé dans ces deux théories par les formules suivantes :

$$\underset{\text{THÉORIE ALLEMANDE.}}{\left.\begin{matrix}G^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{THÉORIE DE M. DUMAS.}}{G^2H^4.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

La théorie allemande rendant beaucoup mieux compte que l'autre des réactions des alcools, les formules qui s'en déduisent étaient seules employées depuis longtemps; mais récemment M. Wurtz a découvert une classe de composés isomères des vrais alcools, dont on ne peut bien comprendre les propriétés qu'en leur attribuant les formules que M. Dumas attribuait jadis aux alcools proprement dits. M. Wurtz a donné à ces corps le nom de pseudo-alcools.

Non-seulement on connait des pseudo-alcools isomères des alcools, mais aussi des pseudo-glycols isomères des glycols; et probablement pour quelque degré d'atomicité que ce soit, les deux séries parallèles existent.

Préparation. — 1° Toutes les fois que l'on applique le deuxième procédé général de préparation des alcools monoatomiques à des hydrocarbures autres que l'éthylène et le propylène, on donne naissance non à un alcool, mais bien à un pseudo-alcool, et cela que l'on se serve de la méthode par les hydracides ou de la méthode par l'acide sulfurique.

2° En traitant les hydrocarbures tétratomiques G^nH^{2n-2} par l'acide iodhydrique, nous avons vu qu'on les combine soit à une, soit à deux molécules d'acide iodhydrique. Si l'on soumet ces dérivés iodhydriques à l'action de l'acétate d'argent et qu'on saponifie par la potasse l'acétate formé, on obtient avec le dérivé mono-iodhydrique un pseudo-alcool monoatomique répondant à la formule $G^nH^{2n-2}H^2O$ et avec le dérivé diiodhydrique un pseudo-glycol $G^nH^{2n-2}, 2H^2O$.

Propriétés des pseudo-alcools monoatomiques. — 1° Lorsqu'on traite un pseudo-alcool monoatomique par l'acide sulfurique concentré, il se dédouble en eau et en son hydrocarbure générateur. Dans les mêmes circonstances, les alcools proprement dits produisent un éther sulfurique acide, lequel, saturé par la baryte, donne un sel bien cristallisé.

2° Chauffés à 200-250°, les pseudo-alcools se dédoublent en hydrocarbure et eau:

$$\underset{\text{HYDRATE D'AMYLÈNE.}}{G^5H^{10},H^2O} = \underset{\text{AMYLÈNE.}}{G^5H^{10}} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

Les alcools vrais résistent très-bien à l'action de la chaleur.

3° Le brome versé dans un pseudo-alcool en sépare de l'eau et

s'unit à l'hydrocarbure. Le chlore donne la même réaction, mais il se fait en même temps des produits secondaires.

$$\underset{\text{HYDRATE DE BUTYLÈNE.}}{C^4H^8,H^2O} + \underset{\text{BROME.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{BROMURE DE BUTYLÈNE.}}{C^4H^8Br^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Les alcools ordinaires, au contraire, perdent dans ce cas deux H et donnent des dérivés de substitution du résidu.

4° Le sodium dégage de l'hydrogène auquel il se substitue. Sous ce rapport, les pseudo-alcools se comportent comme les alcools.

5° Traités par l'acide acétique, à chaud et en vases clos, les pseudo-alcools donnent de l'eau, de l'amylène et très-peu de l'éther acétique qui leur correspond.

6° Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique décomposent à froid les pseudo-alcools, en donnant naissance à un chlorhydrate, bromhydrate ou iodhydrate de leur hydrocarbure, et à de l'eau. Ces iodhydrates sont identiques à ceux qui se produisent par l'action directe des hydracides sur les hydrocarbures :

$$\underset{\text{HYDRATE D'AMYLÈNE.}}{C^5H^{10},H^2O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORHYDRATE D'AMYLÈNE.}}{C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

7° Ces chlorhydrates, bromhydrates ou iodhydrates ont un point d'ébullition inférieur à celui des éthers simples des vrais alcools, avec lesquels ils sont isomères.

8° Les iodhydrates réagissent à froid sur l'oxyde d'argent humide, tandis que les éthers iodhydriques des vrais alcools n'y réagissent qu'à chaud. Ces derniers donnent seulement dans cette réaction un alcool et un peu de son éther. Les iodhydrates, au contraire, donnent le pseudo-alcool, un produit qui est au pseudo-alcool ce que les éthers proprement dits sont aux alcools, et une portion d'hydrocarbure régénéré.

9° L'acétate d'argent ne réagit qu'à chaud sur les éthers iodhydriques des alcools, en formant un éther acétique; il réagit à froid sur les iodhydrates, en donnant un éther acétique du pseudo-alcool et en régénérant une certaine quantité de l'hydrocarbure.

10° Les iodhydrates se décomposent par la chaleur en acide iodhydrique et hydrocarbure. Les éthers iodhydriques des alcools sont infiniment plus stables.

11° Les iodhydrates chauffés avec une solution alcoolique de potasse donnent de l'iodure de potassium, de l'eau et l'hydrocarbure régénéré :

$$\underset{\text{IODHYDRATE DE BUTYLÈNE.}}{C^4H^8,HI} + \underset{\text{POTASSE}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{BUTYLÈNE.}}{C^4H^8} + \underset{\text{IODURE POTASSIQUE.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Dans ces conditions, les vrais éthers iodhydriques donnent un éther mixte :

$$\underset{\text{IODURE D'AMYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ALCOOL ORDINAIRE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLE ET D'AMYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta}$$

$$+ \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{IODURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}}$$

12° Les éthers proprement dits, dérivés des pseudo-alcools, participent des propriétés de ces corps. La chaleur les dédouble et l'acide iodhydrique les transforme en eau et en iodhydrate. Ces caractères les différencient des éthers des vrais alcools.

13° Les oxydants ne donnent avec les pseudo-alcools ni aldéhydes, ni acides. Il se produit des composés moins carbonés, qui, pour la plupart, sont identiques avec ceux qui résultent de l'oxydation directe de l'hydrocarbure que l'hydrate renferme.

14° La densité de vapeur du chlorhydrate d'amylène correspond à deux volumes, comme pour tous les corps bien connus. A une haute température, cette densité correspond à quatre volumes. Dans ce cas, il y a eu décomposition et à l'ouverture du ballon on trouve de l'acide chlorhydrique libre. Néanmoins, pendant le refroidissement, une partie de l'acide et de l'hydrocarbure se recombinent.

Les propriétés des pseudo-alcools monoatomiques correspondant à la formule $C^nH^{2n}\Theta$ sont imparfaitement connues. Elles paraissent être analogues aux précédentes.

Propriétés des pseudo-glycols. — Ces propriétés sont moins complétement étudiées que celles des pseudo-alcools. Un seul caractère distingue nettement les pseudo-glycols des glycols proprement dits. Tandis que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ces derniers échangent seulement $H\Theta$ contre Cl et donnent des chlorhy-

drines, les pseudoglycols échangent 2HO contre 2Cl et donnent des dichlorhydrines :

$$\left.\begin{matrix} C^5H^{10\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^5H^{10\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O \atop Cl$$

AMYL-GLYCOL. ACIDE CHLORHYDRIQUE. EAU. AMYLGLYCOL CHLORHYDRIQUE.

$$C^6H^{10}, \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + C^6H^{10}, \left.\begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

DIHYDRATE DE DIALLYLE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. EAU. DICHLORHYDRATE DE DIALLYLE.

CONSTITUTION, NOMENCLATURE.—M. Wurtz admet que dans les alcools ordinaires tous les atomes d'hydrogène, moins ceux qui sont typiques, sont directement unis au carbone, tandis que les atomes d hydrogène typiques sont unis aux atomes d'oxygène qui saturent le carbone par une de leurs affinités. Dans les pseudo-alcools, il en serait de même, seulement il y aurait dans le radical des atomes d'hydrogène égaux en nombre aux atomes d'hydrogène typique qui seraient plus faiblement unis au carbone que dans les alcools, et par cela même pourraient se détacher facilement. Par conséquent, bien qu'on ne puisse pas considérer les pseudo-alcools comme des combinaisons directes d'eau et d'un hydrocarbure, ces corps se comportent comme s'ils étaient tels. On peut, conformément à cette hypothèse, les représenter par des formules rationnelles analogues à la suivante, que M. Wurtz propose pour le pseudo-alcool amylique : $\left.\begin{matrix} [(C^5H^{10})H]' \\ H \end{matrix}\right\} O$

Le pseudo-glycol diallylique, pour être représenté par une formule semblable devra être écrit : $\left.\begin{matrix} [(C^6H^{10})H^2]'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$

Comme, tout en ne contenant pas de l'eau toute formée, ces corps se comportent comme s'ils en contenaient, on peut les désigner sous le nom d'hydrates de leur hydrocarbure générateur. Ainsi, le pseudo-alcool amylique sera de l'hydrate d'amylène, le pseudo-glycol diallylique du dihydrate de diallyte, etc. Les éthers simples des pseudo-alcools se nomment iodhydrates, bromhydrates, chlorhydrates, etc., de leurs hydrocarbures.

Jusqu'ici on a préparé les pseudo-alcools suivants :

Pseudo-alcool butylique . . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^4H^8)H]' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$

Pseudo-alcool amylique . . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$

Le pseudo-alcool hexylique . . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{12})H]' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$

Le pseudo-alcool diallylique . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$

Et le pseudo-glycol diallylique . . . $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2.$

Le pseudo-alcool octylique n'a pu être obtenu. Traité par l'oxyde d'argent, l'iodhydrate d'octylène a donné de l'octylène, et à peine des traces d'un produit oxygéné.

Il existe des corps que leurs propriétés semblent rapprocher des pseudo-alcools. Tels sont le camphre de menthe ou menthol $C^{10}H^{20}\Theta$, et les divers hydrates d'essence de térébenthine.

Le menthol $C^{10}H^{20}\Theta$ serait donc un pseudo-alcool de la série $C^nH^{2n}\Theta$; de plus, ce corps refusant de se combiner à l'hydrogène naissant doit être considéré comme saturé.

AMMONIAQUES COMPOSÉES

On donne le nom d'ammoniaques composées ou d'amines à des corps qui dérivent de l'ammoniaque AzH^3 par substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène. Il existe aussi des bases organiques qui dérivent de la même manière, non plus de l'ammoniaque AzH^3, mais de l'hydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4 \\ H\end{matrix}\right\} \Theta.$

Les amines peuvent dériver d'une, de deux, de trois, de quatre, de *n* molécules d'ammoniaque; on les dit monamines ou simplement amines, diamines, triamines, tétramines.... etc., pour indiquer leur degré de condensation.

Nous pourrions donc classer les amines suivant ce degré de condensation, c'est-à-dire étudier successivement les monamines, les diamines, les triamines... Toutefois, comme les alcools polyatomiques peuvent donner naissance à des monamines tout comme les

alcools monoatomiques, nous croyons utile dans cette étude, et quel que soit leur degré de condensation de réunir en une même classe toutes les ammoniaques dérivées des alcools d'une même atomicité.

L'azote des bases organiques peut être remplacé par du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine; de là une seconde classe de corps à étudier. Cette classe nous servira de transition entre les azotures des radicaux alcooliques et les combinaisons de ces radicaux avec les métaux et les métalloïdes qui n'appartiennent pas à la famille de l'azote.

AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES

Les radicaux qui peuvent dériver d'un alcool monoatomique, sont toujours monoatomiques. Les amines de cette classe ne renferment donc jamais de radicaux dont la capacité de saturation soit supérieure à *un*. Elles dérivent toujours d'une seule molécule d'ammoniaque, ce sont des monanimes.

Dans l'ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, l'hydrogène est remplaçable en totalité ou en partie par le radical d'un même alcool ou par des radicaux d'alcools différents. En nommant d'une manière générale R, R', R" trois radicaux alcooliques divers, on peut obtenir les composés :

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az$$

En outre, dans l'hydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, les quatre atomes d'hydrogène sont remplaçables par quatre radicaux alcooliques différents ou identiques; il en résulte des bases dont la formule la plus large est $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''Az\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

On a donné à ceux de ces corps qui répondent à la formule $\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, les noms de monamines primaires ou de bases amidées; ceux de la forme $\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az$, ont été appelés monamines secondaires

ou bases imidées ; ceux de la forme $\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az$, monamines tertiaires ou bases nitrylées ; enfin, les corps du quatrième groupe, c'est-à-dire ceux dont la formule générale est $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''Az\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, sont généralement désignés sous le nom d'hydrates d'ammonium quaternaires.

Préparation des monamines primaires. — Plusieurs procédés peuvent servir à se procurer ces corps. Ce sont ceux de M. Wurtz, de M. Hofmann, de M. Zinin et de M. Mendius. En outre, quelques-uns de ces composés peuvent prendre naissance dans des réactions qui n'ont rien de général jusqu'ici.

PROCÉDÉ DE M. WURTZ. — Lorsqu'on distille l'acide cyanique avec un excès d'alcali (*voy.* Composés cyanogénés), on obtient un carbonate alcalin et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{ACIDE CYANIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{CARBONATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta''}\\\mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}}$$

Si au lieu de faire agir la potasse sur l'acide cyanique, c'est-à-dire sur le cyanate d'hydrogène, on soumet à l'action de cet alcali un éther cyanique, c'est-à-dire le cyanate d'un radical d'alcool; un des trois atomes d'hydrogène qui, dans la réaction précédente donnaient lieu à la formation de l'ammoniaque se trouve remplacé par un radical alcoolique. Il est donc naturel que l'ammoniaque obtenue renferme un radical d'alcool substitué à l'hydrogène :

$$\underset{\text{ÉTHER CYANHYDRIQUE D'UN ALCOOL MONOATOMIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\\mathrm{R}\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{CARBONATE POTASSIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C\Theta''}\\\mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{MONAMIDE PRIMAIRE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}}$$

C'est en effet de la sorte que les choses se passent. On obtient toutes les ammoniaques composées primaires en distillant les éthers cyaniques avec un excès de potasse. On recueille généralement le produit dans l'acide chlorhydrique, et après avoir obtenu le chlorhydrate desséché on en extrait l'alcaloïde par le même procédé qui sert à obtenir l'ammoniaque au moyen du sel ammoniac :

PROCÉDÉ DE M. HOFMANN.— M. Hofmann mêle une solution alcoolique d'ammoniaque à l'éther simple d'un alcool ; il se produit alors une ammoniaque composée primaire et un hydracide qui reste uni à cette ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}R\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\,,\,HI = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\,I$$

ÉTHER IODHYDRIQUE. AMMONIAQUE. IODURE D'UN AMMONIUM COMPOSÉ PRIMAIRE.

On sépare ensuite l'ammoniaque composée de l'iodure formé en distillant ce sel avec de la chaux.

On peut, dans ce procédé, substituer les éthers nitriques aux éthers simples.

PROCÉDÉ DE M. MENDIUS. — M. Mendius obtient les ammoniaques primaires en soumettant les éthers cyanhydriques à l'action de l'hydrogène naissant. Il se produit ainsi une base qui renferme, en remplacement de l'hydrogène, non point le radical qui existait dans l'éther cyanhydrique, mais son premier homologue supérieur:

$$\left.\begin{matrix}CH^5\\CAz\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

CYANURE DE MÉTHYLE. HYDROGÈNE. ÉTHYLAMINE.

PROCÉDÉ DE M. ZININ.— Les procédés qui précèdent sont applicables à toutes les séries dont les alcools sont connus. Celui de M. Zinin, au contraire, n'a pu jusqu'ici, être appliqué que dans la série aromatique et dans les séries moins hydrogénées qu'elle. Il consiste à traiter par l'acide azotique, l'hydrocarbure fondamental de la série. On obtient un produit nitré, lequel soumis à l'influence des agents réducteurs, perd son oxygène et fixe 2H. Il se produit ainsi une ammoniaque qui renferme le radical monoatomique dérivé, par élimination, de l'hydrocarbure employé :

Ex. $$C^7H^8 + AzHO^3 = C^7H^7(AzO^2) + H^2O$$

TOLUÈNE. ACIDE AZOTIQUE. NITROTOLUÈNE. EAU.

$$C^7H^7(AzO^2) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)O + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

NITROTOLUÈNE. HYDROGÈNE. EAU. TOLUIDINE.

Les corps réducteurs que l'on met en œuvre, peuvent être très-divers. Tantôt, c'est le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique; dans ce cas, l'ammoniaque devient libre, le soufre se dépose et l'hydrogène naissant produit la réaction indiquée; tantôt on se sert de l'hydrogène naissant dégagé par le fer et l'acide acétique; tantôt de l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium; tantôt enfin de l'acide iodhydrique dont l'iode devient libre.

Récemment M. Canizzaro a préparé l'ammoniaque primaire de la série benzoïque par les procédés de MM. Wurtz, Hofmann et Zinin. Il a trouvé que l'alcaloïde obtenu par les deux premiers procédés constitue un produit unique isomère avec celui que l'on obtient par la troisième méthode. Ce dernier diffère des deux autres en ce qu'il possède un caractère basique moins prononcé.

Réactions diverses qui donnent naissance aux monamines primaires. — Lorsqu'on soumet les substances organiques azotées à la distillation, soit seules, soit en présence d'un alcali puissant, il se forme des alcaloïdes volatils de cette classe. Ainsi l'huile de houille renferme de l'aniline, ainsi certains alcaloïdes végétaux oxygénés donnent de la méthylamine lorsqu'on les distille avec de la potasse.... etc. Ces réactions peuvent être utiles à la préparation de certaines bases organiques déterminées, mais ne présentent rien de général.

Préparation des monamines secondaires. — Les monamines secondaires n'ont pu être obtenues jusqu'à ce jour que par le procédé de M. Hofmann. On les prépare en faisant chauffer dans un tube scellé à la lampe un mélange d'un éther simple et d'une monamine primaire. La réaction est la même que celle qui fournit les ammoniaques primaires à l'aide de l'ammoniaque et d'un éther simple :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{monamine primaire.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}R'\\I\end{matrix}\right\}}_{\text{éther iodhydrique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az,HI \text{ ou mieux } \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I}_{\text{iodure d'un ammonium secondaire.}}$$

On retire ensuite la base de son iodure comme pour les alcaloïdes du premier degré.

Préparation des monamines tertiaires. — On les obtient encore par le procédé de M. Hofmann. A cet effet on chauffe la base se-

condaire avec un éther simple et l'on retire l'ammoniaque tertiaire de l'iodure formé.

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R''\\I\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az,HI, \text{ ou mieux } \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\H\end{matrix}\right\}Az,I}$$

MONAMINE SECONDAIRE. ÉTHER IODHYDRIQUE. IODURE D'UN AMMONIUM TERTIAIRE.

Préparation des hydrates d'ammoniums quaternaires. — Lorsqu'on chauffe un éther simple et plus particulièrement un éther iodhydrique avec une base tertiaire, une combinaison directe a lieu et l'on obtient un iodure ordinairement cristallisé de l'ammonium :

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R'''\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}Az,I$$

MONAMINE TERTIAIRE. ÉTHER IODHYDRIQUE. IODURE D'UN AMMONIUM QUATERNAIRE.

On ne peut point isoler l'hydrate de l'ammonium en distillant l'iodure avec la potasse, attendu que cet hydrate se décompose par la distillation ; mais si l'on fait agir l'oxyde d'argent sur une solution aqueuse de l'iodure, il se forme de l'iodure d'argent et l'hydrate cherché qui reste dissous. En filtrant la liqueur et l'évaporant dans le vide, on obtient l'hydrate cristallisé :

$$2\left[\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}Az,I\right] + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

IODURE D'UN AMMONIUM QUATERNAIRE. OXYDE D'ARGENT. EAU.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}(RR'R''R'''Az)'\\H\end{matrix}\right\}O\right]$$

IODURE D'ARGENT. HYDRATE D'UN AMMONIUM QUATERNAIRE.

Séparation des monamines des divers degrés. — Lorsqu'on soumet une solution alcoolique d'ammoniaque à l'action d'un éther simple, la réaction est loin d'être aussi simple que nous l'avons supposé jusqu'ici. En réalité, au lieu de donner naissance seulement au premier degré de substitution, cette réaction donne naissance à

tous les degrés de substitution possibles, et l'on obtient un mélange d'iodure d'ammoniums primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires, comme l'indique l'équation suivante :

$$10\mathrm{AzH}^3 + 10\left(\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{I}\end{matrix}\right\}\Bigg) = \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az,I} + \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az,I}$$

AMMONIAQUE. ÉTHER IODHYDRIQUE. IODURE D'AMMONIUM PRIMAIRE. IODURE D'AMMONIUM SECONDAIRE.

$$+ \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az,I} + \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{R}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az,I} + 6\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az,I}\right]$$

IODURE D'AMMONIUM TERTIAIRE. IODURE D'AMMONIUM QUATERNAIRE. IODURE D'AMMONIUM.

Pour séparer ces divers corps, M. Hofmann distille d'abord le tout avec de la potasse. Les iodures sont décomposés, les ammoniaques libres distillent, et l'hydrate d'ammonium quaternaire qui se forme se décompose par la distillation, en donnant une nouvelle quantité de la base ternaire :

$$\text{Ex. :}\quad \left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^4\mathrm{Az}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}^2\mathrm{H}^4$$

HYDRATE DE TÉTRÉTHYL-AMMONIUM. TRI-ÉTHYLAMINE. EAU. ÉTHYLÈNE.

Le produit distillé renferme les ammoniaques des trois premier degrés. On traite ce mélange par l'oxalate d'éthyle. La base primaire donne lieu à une double décomposition et il se forme un précipité qui n'est autre que de l'oxamide $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{O}^{2\prime\prime}\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}^2$, dans lequel deux H sont remplacés par deux molécules du radical que la base renfermait :

$$2(\mathrm{AzH}^2\mathrm{R}) + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{O}^{2\prime\prime}\\ (\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{O}^{2\prime\prime}\\ \mathrm{R}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$

AMMONIAQUE PRIMAIRE. OXALATE D'ÉTHYLE. OXAMIDE OU R^2 TIENNENT LA PLACE DE H^2. ALCOOL.

Ce précipité, recueilli, lavé à l'alcool et à l'eau, puis d
de la potasse, donne la base primaire pure:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\R^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2$$

OXAMIDE OU R² TIENNENT LA PLACE DE H². POTASSE. CARBONATE DE POTASSE.

L'ammoniaque secondaire subit aussi une double dé
en présence de l'oxalate d'éthyle: il se produit de l'oxam

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,$$ dans lequel H^2 sont remplacés par

radical de l'ammoniaque secondaire :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \Big(\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^5\end{matrix}$$

OXALATE D'ÉTHYLE. AMMONIAQUE SECONDAIRE. ALCOOL. OXAMATE [...] SONT SUB[...]

Ce nouveau corps liquide se sépare facilement du pr
on extrait l'ammoniaque primaire; il se sépare aussi trè
de l'ammoniaque tertiaire, sur laquelle l'oxalate d'éthyl
ces deux corps ayant des points d'ébullition fort

Cet oxamate, distillé avec de la potasse, donne de l'ox
que, de l'alcool et la base secondaire. Pour séparer ce
cool on la sature par l'acide chlorhydrique, on évapor
l'on extrait la base de son chlorhydrate au moyen de la

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)\end{matrix}\right\}O\right)'\\R\\R\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = C$$

OXAMATE D'ÉTHYLE. POTASSE. OXAL

$$+ \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az$$

ALCOOL. AMMONIAQUE SECONDAIRE.

Quant à la base tertiaire, nous venons de voir qu'elle s'extrait facilement, par distillation fractionnée, du mélange liquide d'où la base primaire s'est précipitée. Soumise à l'action d'un éther iodhydrique, elle fournit l'iodure de l'ammonium quaternaire à l'état de pureté.

Propriétés des monamines primaires, secondaires et tertiaires. — 1° A l'état de liberté, ces composés correspondent tous au type ammoniaque; comme l'ammoniaque elle-même ils s'unissent directement aux acides sans élimination d'eau. Les sels qui se forment appartiennent au type hydrate d'ammonium, simple ou condensé selon l'atomicité de l'acide qui réagit.

2° Lorsque ces bases sont solubles, les bases primaires le sont plus que les bases secondaires, et les bases secondaires plus que les bases tertiaires.

3° Les bases primaires sont plus fortement alcalines que les bases secondaires, et celles-ci plus fortement que les tertiaires. On en a un exemple dans les bases benzyliques récemment préparées par M. Canizzaro : La benzylamine $\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$ est une base si puissante qu'elle absorbe directement l'anhydride carbonique de l'air. La tribenzylamine $\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} Az$, au contraire, n'a qu'une affinité très-faible pour les acides.

4° Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une ammoniaque primaire en solution aqueuse, le radical contenu dans l'ammoniaque se transforme en son alcool; il se produit en même temps de l'eau et de l'azote libre.

$$\text{Ex.}\quad \underset{\text{ÉTHYLAMINE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX}}{\left.\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}}$$

Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur l'alcaloïde en solution alcoolique, l'azote se substitue à trois atomes d'hydrogène, et le produit azoté reste combiné avec une molécule du produit primitif.

$$\text{Ex.}\quad \underset{\substack{\text{ANILINE.} \\ \text{(PHÉNYLAMINE.)}}}{2(C^6H^7Az)} + \underset{\substack{\text{ACIDE} \\ \text{AZOTEUX.}}}{AzHO^2} = \underset{\substack{\text{AZOPHÉNYL-} \\ \text{DIAMINE.}}}{\left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ C^6H^7Az \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{2(H^2O)}$$

Le nouveau corps, sous l'influence d'un excès d'acide azoteux subit une seconde fois la substitution de Az à H^3.

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\} Az^2 + AzHO^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az \\ C^6H^4Az \end{matrix}\right\} Az^2 + 2H^2O$$

AZOPHÉNYL-DIAMINE. ACIDE AZOTEUX. DIAZOPHÉNYL-DIAMINE. EAU.

Ces composés s'obtiennent à l'état de nitrates; bouillis avec l'eau ils perdent généralement de l'azote et donnent naissance à l'hydrate du radical qui existait dans l'alcaloïde primitif:

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Az \\ C^6H^4Az \end{matrix}\right\} Az^2 + 2H^2O = 2\left(\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O \right) + Az^4$$

DIAZOPHÉNYL-DIAMINE. EAU. PHÉNOL (HYDRATE DE PHÉNYLE). AZOTE.

L'action de l'acide azoteux sur les ammoniaques d'un degré de substitution plus avancé n'est pas connue jusqu'à ce jour.

5° Certaines ammoniaques primaires, appartenant à la série aromatique, et obtenues par le procédé *Zinin*, peuvent, sous l'influence du chlorure de carbone, du chlorure d'étain, de l'acide arsénique, de l'azotate de mercure au maximum, et en général des agents chlorurants ou oxydants, produire de nouvelles bases beaucoup plus compliquées, dont les sels présentent de très-belles couleurs et sont appliqués avec succès à la teinture. Cette propriété a été particulièrement observée sur l'aniline et sur la toluidine. Toutefois M. Hofmann a fait voir que ce caractère appartient exclusivement au mélange de ces deux bases et non à chacune d'elle prise isolément.

6° Les chlorhydrates des ammoniaques composées se dissolvent facilement dans l'alcool absolu, caractère qui permet de les séparer du chlorure ammonique, lequel est à peu près insoluble dans ce liquide.

7° Ces chlorhydrates forment avec le bichlorure de platine des chlorures doubles dont la composition est analogue à celle du chlorure double de platine et d'ammonium. Tantôt ces précipités sont peu solubles à froid, tantôt ils le sont davantage; dans tous les cas ils cristallisent avec facilité et sont très-utiles pour fixer la composition des alcaloïdes parce qu'ils permettent de juger de la pureté des produits.

8° Les sels haloïdes d'un ammonium composé,

$$\left.\begin{matrix} R^n \\ H^{4-n} \end{matrix}\right\} Az,X. \quad (X = Cl.Br.I)$$

se dédoublent par la distillation en un éther simple et en une base $\left.\begin{matrix} R^{n-1} \\ H^{4-n} \end{matrix}\right\} Az$.

$$\text{Ex.} \quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az,I = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az$$

IODURE DE TÉTRÉTHYL-AMMONIUM. — IODURE D'ÉTHYLE. — TRIÉTHYLAMINE.

Propriétés des hydrates d'ammoniums quaternaires. — 1° Ce sont des corps solides qui cristallisent lorsqu'on évapore leur solution dans le vide. Ils sont déliquescents et attirent l'humidité comme le feraient la potasse et la soude caustiques.

2° Ils absorbent directement l'anhydride carbonique ;

3° Si l'on cherche à les distiller, ils se décomposent avec production d'une ammoniaque tertiaire et d'eau. Il se forme en même temps un hydrocarbure dérivé d'un des quatre radicaux alcooliques par élimination de H. Lorsque l'hydrate, que l'on décompose, renferme plusieurs radicaux alcooliques différents, c'est toujours le moins carboné qui se sépare du groupe :

$$\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^3H^7 \\ C^4H^9 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} Az\right] \\ H \end{matrix}\right\} \theta = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^4H^9 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \theta + C^2H^4$$

HYDRATE DE TÉTR-ÉTHYL-PROPYL-BUTYL-AMYL-AMMONIUM. — TRI-PROPYL-BUTYL-AMYLAMINE. — EAU. — ÉTHYLÈNE.

Il y a pourtant une exception à cette règle : lorsque l'hydrate renferme du méthyle CH^3, il ne se sépare pas de l'eau et du méthylène mais bien de l'alcool méthylique :

$$\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} CH^3 \\ (C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\} Az\right] \\ H \end{matrix}\right\} \theta = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} \theta$$

HYDRATE DE TRIÉTHYL-MÉTHYL-AMMONIUM. — TRIÉTHYLAMINE. — ALCOOL MÉTHYLIQUE.

4° Traités par les hydracides, les hydrates d'ammoniums fournissent des sels haloïdes. Les chlorures donnent avec le bichlorure de platine des précipités ou tout au moins des sels doubles qui cristallisent facilement.

Nomenclature des ammoniaques composées, dérivées des alcools monoatomiques. — Les ammoniaques des trois premiers degrés à l'état libre appartiennent au type ammoniaque ; à l'état de sels, elles appartiennent au type ammonium. De là deux noms pour chacune d'elles, selon qu'on la considère libre ou combinée.

Si l'ammoniaque est libre, on la désigne par le nom d'amine et l'on fait précéder ce mot du nom du radical substitué à l'hydrogène. On met enfin avant le nom de ce radical les racines *mono, bi, tri*, pour indiquer combien de fois il y entre ; généralement, on supprime la racine *mono*.

Lorsque les radicaux sont différents les uns des autres, on fait précéder le mot *amine* du nom de chacun d'eux, en ayant soin de mettre la racine *di*, devant celui dont l'ammoniaque composée renferme deux molécules, s'il en est un dans ces conditions.

Ainsi le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, se nomme éthylamine ; le composé $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}Az$, diproprylamine ; le composé $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az$, triamylamine ; le composé $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Az$, méthyl-éthyl-phénylamine ; le composé $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az$, diméthyl-amylamine... etc.

Lorsque ces corps entrent dans des combinaisons salines, ils y entrent à l'état d'ammoniums. On forme les noms de ces derniers de la même manière que ceux des amines dont ils dérivent, on substitue seulement les mots ammoniums aux mots amines. Ainsi, les chlorures des ammoniums dérivés des diverses ammoniaques que nous avons citées comme exemple, seraient les chlorures : d'éthyl-ammonium, de dipropyl-ammonium, de triamyl-ammonium, de méthyl-éthyl-phényl-ammonium, de diméthyl-amyl-ammonium.

Quant aux ammoniums quaternaires, on les dénomme d'après les mêmes règles. Le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O$, par exemple, sera l'hydrate de tétréthyl-ammonium ; le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2(C^3H^7)^2Az\\H\end{matrix}\right\}O$, l'hydrate de

diéthyl-dipropyl-ammonium ; le corps $\left.\begin{matrix}(CH^3)^3C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, l'hydrate de triméthyl-amyl-ammonium ; le corps $\left.\begin{matrix}CH^3,C^2H^5,C^4H^9,C^5H^{11},Az\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, l'hydrate de méthyl-éthyl-butyl-amyl-ammonium.

AMMONIAQUES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES

Un alcool diatomique $\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ étant donné, on pourra lui faire perdre le groupe $H\Theta$ monoatomique ; le résidu $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ tendra à se saturer soit en reprenant le groupe $H\Theta$, soit en s'unissant à un autre radical monoatomique quelconque. Le résidu $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, sera donc monoatomique et pourra se substituer à 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène dans l'ammonium AzH^4 ou dans l'ammoniaque AzH^3 ; de là des monamines ou des monammoniums.

L'alcool diatomique peut aussi perdre deux fois le groupe $H\Theta$; il reste alors le radical R″ biatomique. Ce dernier peut se substituer à une, deux, trois, quatre fois H^2, dans les types ammonium ou ammoniaque condensés ; de là des diamines et des diammoniums. On concevrait encore l'existence de monamines et de monammoniums résultant de la substitution de R″ à H^2 dans les types simples, mais aucun corps de cette nature n'est connu.

Monanimes dérivées des alcools diatomiques. — PRÉPARATION. — Ces composés ont été préparés pour la première fois par M. Wurtz. On peut les obtenir de deux manières :

Premier procédé. — On mêle intimement l'anhydride d'un glycol avec une solution d'ammoniaque, la réaction commence à froid ; l'anhydride du glycol se combine directement avec l'ammoniaque. En saturant par l'acide chlorhydrique les composés formés, et séparant les chlorures par des cristallisations fractionnées, on obtient des produits dont les formules brutes sont :

$$R''\Theta,AzH^3;(R''\Theta)^2,AzH^3\ (R''\Theta)^3,AzH^3.$$

On peut représenter ces corps par les formules rationnelles :

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'^{2}\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'^{3}\right\}Az$$

Qui en font des monamines primaires, secondaires et tertiaires provenant de la substitution du résidu $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ à l'hydrogène.

Deuxième procédé. — On fait agir la chlorhydrine d'un glycol sur l'ammoniaque, puis l'ammoniaque formée sur une seconde molécule de chlorhydrine et ainsi de suite, comme dans le procédé de M. Hofmann pour la préparation des monamines des alcools monoatomiques :

$$\underset{\text{CHLORHYDRINE D'UN GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{CHLORHYDRATE D'UNE MONAMINE DÉRIVÉE D'UN GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az, HCl}$$

En soumettant la monamine tertiaire à l'action, soit de la chlorhydrine, soit de l'anhydride d'un glycol, on obtient un produit dont la formule brute est $(R''\Theta)^4,AzH^3$; à son tour, ce corps peut en produire un autre $(R''\Theta)^5,AzH^3$, puis un autre $(R''\Theta)^6,AzH^3$, puis un autre encore $(R''\Theta)^7,AzH^3$, et ainsi de suite.

On peut concevoir facilement la constitution de ces divers composés, en admettant que les résidus qui s'y trouvent substitués à l'hydrogène dérivent, par élimination de $H\Theta$, non plus d'un glycol, mais d'un glycol condensé. Ainsi l'ammoniaque $(R''\Theta)^4,AzH^3$ aurait pour formule rationnelle .

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az$$

dans laquelle le troisième atome d'hydrogène est remplacé par le résidu $\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$, dérivé du glycol condensé $\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$ par élimination de $H\Theta$.

Le composé $(R\Theta)^3,AzH^3$ répondrait à la formule :

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az \quad \text{ou à la formule} \quad \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)'\end{matrix}\right\}Az$$

Dans la première de ces formules on suppose deux H remplacés par le résidu $R''^2H\Theta^2$ d'un glycol deux fois condensé $\left.\begin{matrix}R''^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$; dans la seconde on suppose deux H remplacés par le résidu $R''H\Theta$ d'un glycol simple et le troisième H par le résidu $R''^3H\Theta^3$ d'un glycol trois fois condensé $R''^3H^2\Theta^4$. Il serait difficile actuellement de décider entre ces deux formules.

Les dérivés qui renferment un plus grand nombre de fois le radical du glycol seraient représentés par des formules semblables.

Les équations suivantes montrent comment ces corps prennent naissance soit à l'aide des anhydrides des alcools biatomiques, soit à l'aide de leurs chlorhydrines :

$$\underset{\text{Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Anhydride d'un glycol.}}{R''\Theta} = \underset{\text{Monamine tertiaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az}$$

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\end{matrix}\right\}Az \quad + \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\\left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'\end{matrix}\right\}A\ldots$$
$$Cl$$

MONAMINE TERTIAIRE RENFERMANT TROIS FOIS LE RÉSIDU D'UN GLYCOL SIMPLE. — CHLORHYDRINE D'UN GLYCOL. — CHLORHYDRATE D'UNE MONAMINE T... RENFERMANT DEUX FOIS LE RÉSIDU ... SIMPLE ET UNE FOIS CELUI D'UN GLYCOL [illegible]

PROPRIÉTÉS. — Les propriétés des diverses ammoniaques ...sées dont nous venons d'indiquer la formation sont peu ... Il en est toutefois une fondamentale : on voit que les résid... atomiques qui se substituent à H renferment toujours u... d'hydrogène typique. Quel que soit le nombre de ces résid... donc évident que le produit renferme toujours, comme l'am... que, trois atomes d'hydrogène typique remplaçables par d... caux d'alcools monoatomiques.

On pourra peut-être obtenir de tels corps en faisant agi... anhydrides des glycols non plus l'ammoniaque, mais les mo... de divers degrés dérivées des alcools monoatomiques :

$$R''\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\R'\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

ANHYDRIDE D'UN GLYCOL. — MONAMINE PRIMAIRE. — MONAMINE PRIMAIRE DÉRIVÉE D'UN GLYCOL ET D'UN ALCOOL

De fait, M. Wurtz a constaté que l'aniline se combine à ... d'éthylène; il n'a pas examiné les produits de la réaction.

Un autre caractère de ces bases, c'est qu'elles sont ox... non-seulement à l'état de liberté, comme les hydrates d... niums quaternaires dérivés des alcools monoatomiques, ... core dans leurs chlorhydrates, bromhydrates et iodhydr... caractère les rapproche des alcaloïdes oxygénés que nous étu... plus loin, et que l'on rencontre tout formés dans les v... Il est même probable que les alcaloïdes naturels apparti... ce groupe et que l'on pourra un jour en réaliser la synthès...

On n'a encore appliqué aux ammoniaques composées dont nous venons de parler, aucune nomenclature satisfaisante.

Diamines dérivées des alcools diatomiques. — PRÉPARATION. — On obtient ces corps en faisant agir l'ammoniaque sur les bromures des radicaux hydrocarbonés biatomiques; leur mode de préparation est donc tout à fait semblable à celui des monamines que l'on obtient en faisant réagir les éthers simples des alcools monoatomiques sur l'ammoniaque:

$$\underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4\prime\prime}Br^2} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE DIAMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2}$$

$$\underset{\text{ÉTHYLÈNE DIAMINE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4\prime\prime}Br^2} = \underset{\text{BROMURE DE DIÉTHYLÈNE DIAMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2}$$

PROPRIÉTÉS. — 1° Ces ammoniaques se combinent facilement avec une molécule d'eau, en donnant des hydrates que la chaleur décompose.

2° Les diamines primaires, soumises à l'action de l'acide azoteux, donnent de l'azote, de l'eau et l'anhydride du glycol dont elles renferment le radical :

$$\underset{\text{ÉTHYLÈNE DIAMINE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{\left.\begin{matrix}AzO'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{AZOTE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4O}$$

3° Dans celles de ces bases qui renferment encore de l'hydrogène typique, on peut substituer à ce corps de l'éthyle, du méthyle ou tout autre radical monoatomique. Seulement il paraît que toujours deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux molécules d'un radical et que l'on n'obtient jamais la substitution d'un seul atome d'hydrogène.

Ainsi l'on connaît la diéthylène-diamine-diéthylique $\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2$,

mais non la diéthylène-diamine-monoéthylique $\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ C^2H^5,H \end{matrix}\right\} Az^2$. Il est cependant possible que l'on parvienne à préparer ce corps et d'autres analogues.

3° Combinées aux acides, ces ammoniaques produisent des sels de diammoniums. Ces diammoniums sont diatomiques:

Ainsi l'on a :

$$[H^6(C^2H^{4''})Az^2]''I^2$$

IODURE D'ÉTHYLÈNE DIAMMONIUM.

$$[H^4(C^2H^{4''})^2Az^2]I^2$$

IODURE DE DIÉTHYLÈNE DIAMMONIUM.

NOMENCLATURE. — Selon qu'ils sont libres et rapportables au type ammoniaque ou combinés et rapportables au type ammonium, ces corps reçoivent les noms de diamines ou de diammoniums. Ces noms doivent être précédés de celui des radicaux biatomiques, substitués à H^2, précédés eux-mêmes des syllabes *di*, *tri*, etc., qui en indiquent le nombre.

On dit, par exemple : éthylène-diamine, diéthylène-diamine, triéthylène-diamine, oxyde hydraté de tétréthylène-diammonium.

Quand, en outre du radical biatomique, il entre dans l'ammoniaque composée des radicaux monoatomiques, on fait suivre le nom, formé d'après les règles ci-dessus, du nom des radicaux monoatomiques terminés en *ique* et précédés des syllabes, *di*, *tri*, etc.

Ainsi le composé $\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2\right] \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$, prendra le nom d'hydrate d'éthylène-diammonium-hexéthylique ; si, au lieu de six fois le radical éthyle, il renfermait quatre fois ce radical et deux fois le radical méthyle, on le nommerait hydrate d'éthylène-diammonium, tétréthyl-diméthylique.

Polyamines dérivées des alcools diatomiques. — La

formation des diamines dont il vient d'être question s'explique facilement. Si dans deux molécules d'ammoniaque on remplace H^2 par un radical biatomique indivisible, et que les deux H substitués soient pris chacun dans une molécule différente, les deux molécules se trouveront soudées en une seule :

$$\begin{array}{ll} \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \\ & \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ R'' \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \end{array}$$

Cette conception une fois donnée, on comprend aussi que trois, quatre... n molécules d'ammoniaque puissent être liées entre elles par l'intermédiaire d'un radical biatomique et qu'il se produise des triamines, des tétramines, etc.

$$\begin{array}{ll} \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ R'' \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ R'' \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} Az \end{array}$$

TRIAMINE.

$$\begin{array}{ll} \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ R'' \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ R'' \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ R'' \end{array}\right\} Az \\ \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az & \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} Az \end{array}$$

TÉTRAMINE.

La formation de ces polyamines au moyen des bromures des radicaux biatomiques et de l'ammoniaque peut s'exprimer par l'équation générale :

$$nR''Br^2 + 2nAzH^3 = (R''^nH^{2n+4}Az^{n+1})^{n+1}Br^{n+1} + N-1\,AzH^4Br$$

Si dans cette équation on fait $n=1$, ce qui est le cas le plus simple, on obtient des diamines. Si on fait $n=2$, on obtient des triamines, et ainsi de suite.

M. Hofmann a constaté par l'expérience que cette conception se réalise dans la série éthylénique. En effet, l'action du bromure d'éthylène sur l'ammoniaque donne, en outre des diamines dont nous avons parlé, le tribromure de diéthylène-triammonium $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^2\\ H^8\end{matrix}\right\} Az^3,Br^3$ et le tribromure de triéthylène-triammonium $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^3\\ H^6\end{matrix}\right\} Az^3,Br^3$.

AMMONIAQUES COMPOSÉES DÉRIVÉES DES ALCOOLS TRIATOMIQUES

Ces bases ont été peu étudiées jusqu'ici; théoriquement, on conçoit que leur nombre doive être très-considérable, mais par cela même on ne peut que très-difficilement les séparer les unes des autres.

Une glycérine $\left.\begin{matrix}R'''\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3$, peut, en perdant une fois, ou deux fois, ou trois fois $H\Theta$, donner les résidus $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2\right)'$ $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\ H\end{matrix}\right\} \Theta\right)''$ et R'''. Le premier de ces résidus pourra se substituer à un, deux ou trois atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque; de plus, on conçoit qu'il puisse se substituer à l'hydrogène des résidus mono ou biatomiques, dérivés des glycérines par élimination de $H\Theta$ ou de deux $H\Theta$.

Le residu biatomique $\left.\begin{matrix}R'''\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$ pourra se substituer à une, deux ou trois fois H^2 dans le type condensé $\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$, en donnant naissance à des diamines; de plus, ce résidu pourra, à la manière des radicaux des glycols, donner naissance à des triamines, à des tétramines..., etc. On conçoit en outre qu'il se substitue à l'hydrogène des radicaux biatomiques dérivés des polyglycérines par élimination de deux $H\Theta$.

Le radical R''' pourra se substituer à une, deux, trois ou quatre fois H^3, en donnant des composés triammoniques. Il est également évident que ce radical peut donner naissance à des polyamines d'une condensation supérieure à trois.

Enfin, les polyglycérines contenant plus de trois atomes d'hydrogène typique, on peut en dériver des résidus d'une atomicité

supérieure à trois, qui peuvent, eux aussi, se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque et produire des polyamines.

De tous ces composés probables un seul est connu, c'est la glycéramine $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\} Az$, que M. Berthelot a obtenu à l'état de chlorhydrate, en chauffant la glycérine monochlorhydrique avec de l'ammoniaque.

M. Lautemann a obtenu récemment un iodure triammonique en soumettant l'acide carbazotique (phénol trinitré) à l'action réductrice de l'acide iodhydrique :

$$\underset{\text{ACIDE CARBAZOTIQUE.}}{C^6H^3(Az\Theta^2)^3\Theta} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{23\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \left.\begin{matrix}C^6H^3\\H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az,I^3 + \underset{\text{EAU.}}{7\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

$$+ \underset{\text{IODE.}}{10\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

AMMONIAQUES COMPOSÉES DÉRIVÉES DES ALCOOLS D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A TROIS

En appliquant à ces alcools les considérations que nous avons appliquées aux alcools bi et triatomiques, on peut se faire une idée du nombre immense de composés ammoniacaux auxquels ils peuvent donner naissance.

Les polyamines de cet ordre sont peu connues. On a préparé seulement une base qui renferme le radical C^{iv}, la guanidine $\left.\begin{matrix}C^{iv}\\H^5\end{matrix}\right\} Az^3$ (voir plus loin Guanine, Xanthine, Hypoxanthine), et une dans laquelle fonctionne le radical $C^{10}H^4$, dérivé de la naphtaline par élimination de H^4. Cette dernière a été préparée par l'action de l'acide iohydrique sur la naphtaline quadrinitrée.

AMMONIAQUES PHOSPHORÉES, ARSÉNIÉES, ANTIMONIÉES

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine appartenant à la famille de l'azote, peuvent se substituer à ce métalloïde. De là la possibilité de

bases analogues à celles que nous venons de passer en revue et dans lesquelles l'azote serait remplacé par un de ces trois corps.

De fait, on connaît des composés de cette nature. Mais les ammoniaques phosphorées, arséniées et antimoniées, primaires et secondaires, n'ont point été préparées jusqu'ici.

Préparation des ammoniaques phosphorées et arséniées. — Les ammoniaques phosphorées et arséniées tertiaires peuvent être obtenues par deux procédés :

1er *Procédé.*— On fait agir un éther bromhydrique ou iodhydrique sur un phosphure ou sur un arséniure :

$$\left.\begin{matrix} K \\ K \\ K \end{matrix}\right\} P + 3\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P + 3\left(\begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\right\}\right)$$

PHOSPHURE DE POTASSIUM. — IODURE D'ÉTHYLE. — TRIÉTHYLPHOSPHINE. — IODURE DE POTASSIUM.

Ce procédé, très-praticable lorsqu'il s'agit des ammoniaques arséniées, l'est très-peu pour les ammoniaques phosphorées, à cause de la difficulté que l'on éprouve à préparer les phosphures métalliques.

2e *Procédé.* — On fait réagir les trichlorures de phosphore ou d'arsenic sur les combinaisons du zinc avec les radicaux alcooliques :

$$3\left[\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ Zn'' \end{matrix}\right\}\right] + 2PCl^3 = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P\right) + 3Zn''Cl^2$$

ÉTHYLURE DE ZINC. — TRICHLORURE DE PHOSPHORE. — TRIÉTHYLPHOSPHINE. — CHLORURE DE ZINC.

Ces réactions s'accomplissent généralement très-bien. On doit toutefois refroidir beaucoup et opérer avec lenteur, à cause de l'énergie avec laquelle elles se produisent.

Ce deuxième procédé, plus commode et plus sûr que le premier, a l'inconvénient d'être moins général. En effet, tous les radicaux alcooliques ne sont point susceptibles de s'unir au zinc.

Préparations des ammoniaques antimoniées. — Ces composés s'obtiennent en faisant agir les éthers simples des alcools monoatomiques sur l'antimoniure d'étain.

$$\left.\begin{matrix} Sn \\ Sn \\ Sn \end{matrix}\right\} Sb^2 + 6\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\begin{matrix} Sn \\ I^2 \end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Sb\right)$$

ANTIMONIURE D'ÉTAIN. — IODURE D'ÉTHYLE. — IODURE D'ÉTAIN. — TRIÉTHYLSTIBINE.

Il est possible qu'on pût aussi obtenir ces corps en traitant le trichlorure d'antimoine par les composés zinco-alcooliques, mais rien de tel n'a été essayé jusqu'ici.

NOMENCLATURE. — La nomenclature des bases phosphorées, arséniées et antimoniées est la même que celle des ammoniaques proprement dites. Seulement, dans la série du phosphore, on remplace le mot amine par le mot *phosphine;* dans la série de l'arsenic, on le remplace par le mot *arsine,* et, dans celle de l'antimoine, on y substitue le mot *stilbine.*

Ainsi, les composés $(C^2H^5)^3P$, $(C^2H^5)^3As$ et $(C^2H^5)^3Sb$ se nomment triéthyl-phosphine, triéthyl-arsine et triéthyl-stilbine.

Les composés phosphorés, antimoniés ou arséniés du type ammonium, reçoivent encore des noms analogues à ceux des produits azotés du même ordre, le mot ammonium étant remplacé par les mots phosphonium, arsonium et stibium. Ainsi, l'on dira : oxyde hydraté de tétréthyl-phosphonium, iodure de tétraméthyl-arsonium, etc.

PROPRIÉTÉS DES PHOSPHINES. — 1° Les divers acides se combinent directement aux phosphines, en donnant des sels d'un phosphonium tertiaire.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} P,Cl$$

TRIÉTHYL-PHOSPHINE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE TRIÉTHYL-PHOSPHONIUM.

2° Les phosphines se combinent directement aux éthers iodhydriques et fournissent l'iodure d'un phosphonium quaternaire :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P \quad + \quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P,I$$

TRIÉTHYL-PHOSPHINE. — IODURE D'ÉTHYLE. — IODURE DE TÉTRÉTHYL-PHOSPHONIUM.

Ces iodures, soumis à l'action de l'oxyde d'argent et de l'eau, donnent de l'iodure d'argent et l'hydrate du phosphonium quaternaire.

3° Les phosphines tertiaires s'unissent directement soit à deux



$$\text{Ex.}\quad \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4P \\ H\end{matrix}\right\} O \;=\; \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} P,O$$

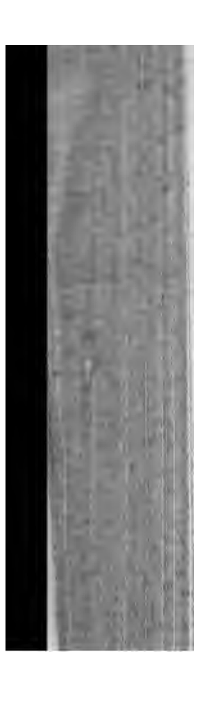
HYDRATE DE TÉTRÉTHYL-PHOSPHONIUM. OXYDE DE TRIÉTHYL-PHOSPHINE

Propriétés des arsines. — 1° Les arsines ne
cas, s'unir aux hydracides pour former des s
portent donc pas, sous ce rapport, comme de v

2° Les arsines se combinent aux iodures des
en donnant naissance à des iodures d'arsoniu
quels, par l'oxyde d'argent et l'eau, fourniss
leur correspondent. Ces hydrates sont des b
que les hydrates des ammoniums ou des ph
pondants.

3° Les arsines sont susceptibles de s'unir dir
atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit à
de soufre, de sélénium ou de tellure. Les ox
comme des anhydrides basiques et donnent des

4° Les hydrates d'arsoniums quaternaires
la distillation, à la manière des hydrates d'am
manière des hydrates de phosphoniums. Ils d



se dédoublent à la manière des hydrates d'ammoniums et d'arsoniums, ou bien à la manière des hydrates de phosphoniums.

Les caractères des dérivés alcooliques de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine établissent entre ces quatre corps des liens plus étroits encore que ceux qui se déduisent de l'étude de leurs composés minéraux. Ces corps sont tous capables, en s'unissant à quatre radicaux d'alcools monoatomiques, de fournir des radicaux complexes dont les hydrates sont des bases puissantes analogues à la potasse.

De plus, dans les composés analogues à l'ammoniaque, on observe des changements de propriétés gradués, comme cela a lieu dans toute série bien établie.

Tandis que l'ammoniaque est capable de s'unir énergiquement avec tous les acides, l'hydrogène phosphoré ne partage cette propriété que vis-à-vis des acides bromhydrique et iodhydrique, quant à l'hydrogène arsénié et à l'hydrogène antimonié, ils ne la possèdent dans aucun cas.

Tandis que les amines et les phosphines tertiaires ont les unes et les autres une forte affinité pour les acides ; les arsines et les stilbines ne présentent rien de tel.

Enfin, l'union de quatre radicaux alcooliques avec l'azote et ses trois congénères donne naissance à des corps dont les propriétés sont semblables,

Ajoutons que le caractère de radicaux biatomiques observé dans les stilbines, les arsines et les phosphines ne s'observe pas dans les amines. On voit que les phosphines tiennent le milieu entre les amines d'une part, les arsines et les stilbines de l'autre. Comme les amines, elles se combinent directement aux acides ; mais comme les arsines et les stilbines, elles font fonction de radicaux biatomiques.

Action des éthers dibromhydriques des glycols sur les diverses ammoniaques a radicaux monoatomiques. — Ces expériences ont été faites par M. Hofmann, dans la série méthylénique et éthylénique. Nous donnerons comme exemple les résultats obtenus dans la série éthylénique. Il n'y a d'ailleurs pas à douter que ces résultats ne puissent se reproduire dans les autres séries.

En faisant réagir le bromure d'éthylène sur une amine, une phosphine, une arsine ou une stilbine tertiaire, M. Hofmann ob-

tient, à l'état de bromures, des ammoniums qui résultent de l'addition du radical brométhyle C^2H^4Br à l'ammoniaque employée :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P \quad + \quad C^2H^4Br^2 \quad = \quad \left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4Br \end{matrix}\right\} P \right]' Br$$

TRIÉTHYL-PHOSPHINE. — BROMURE D'ÉTHYLÈNE. — BROMURE DE TRIÉTHYL-BROMÉTHYL-PHOSPHONIUM.

Ces sels renferment le brome à deux états différents. Lorsqu'on les traite par l'azotate d'argent, un seul atome de brome est précipité.

Chauffés avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, selon les conditions dans lesquelles on opère, et qui ne sont pas encore bien déterminées, ces bromures donnent lieu à deux réactions différentes.

Tantôt ils perdent un atome de brome à l'état d'acide bromhydrique, tandis que l'autre est remplacé par $H\Theta$; on obtient alors les hydrates d'ammoniums vinyliques, c'est-à-dire d'ammoniums dans lesquels le quatrième atome d'hydrogène est remplacé par le radical vinyle C^2H^3. Tantôt les deux atomes de brome sont remplacés par $H\Theta$; on a alors l'hydrate d'un ammonium oxéthylique, c'est-à-dire d'un ammonium dans lequel le quatrième atome d'hydrogène est remplacé par le radical oxéthyle $C^2H^5\Theta$:

$$\left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4Br \end{matrix}\right\} P \right]' Br \quad + \quad \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} \Theta = 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} P \right]' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

BROMURE DE TRIÉTHYL-BROMÉTHYL-PHOSPHONIUM. — OXYDE D'ARGENT. — BROMURE D'ARGENT. — HYDRATE DE TRIÉTHYL-VINYL-PHOSPHONIUM.

$$\left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4Br \end{matrix}\right\} P \right]' Br \quad + \quad \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} \Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

BROMURE DE TRIÉTHYL-BROMÉTHYL-PHOSPHONIUM. — OXYDE D'ARGENT. — EAU.

$$= \quad 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) \quad + \quad \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5\Theta \end{matrix}\right\} P \right]' \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

BROMURE D'ARGENT. — HYDRATE DE TRIÉTHYL-OXÉTHYL-PHOSPHONIUM.

Avec les bromures brométhyliques dérivés des arsines, la première de ces réactions est plus facile que la seconde.

Lorsqu'on traite les composés brométhyliques par l'hydrogène naissant, ce corps se substitue au brome du brométhyle et l'on retombe sur un composé tétréthylique :

$$\left[\left.\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{array}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}H\\Br\end{array}\right\} + \left[\left.\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}P\right]'Br$$

BROMURE DE TRIÉTHYL-BROMÉTHYL-PHOSPHONIUM. — HYDROGÈNE. — ACIDE BROMHYDRIQUE. — BROMURE DE TÉTRÉTHYL-PHOSPHONIUM.

En soumettant les bases oxéthyliques à l'action du perbromure de phosphore, on retombe sur les composés brométhyliques :

$$\left[\left.\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5O\end{array}\right\}P\right]'Br + PBr^5$$

BROMURE DE TRIÉTHYL-OXÉTHYL-PHOSPHONIUM. — PERBROMURE DE PHOSPHORE.

$$= PBr^3O + \left[\left.\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{array}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{array}{l}H\\Br\end{array}\right\}$$

OXYBROMURE DE PHOSPHORE. — BROMURE DE TRIÉTHYL-BROMÉTHYL-PHOSPHONIUM. — ACIDE BROMHYDRIQUE.

Les bromures brométhyliques, obtenus au moyen des phosphines, des arsines ou des stilbines, peuvent se combiner avec une nouvelle molécule des diverses ammoniaques tertiaires, avec production de bromures d'ammoniums biatomiques :

$$\left[\left.\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{array}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}P = \left[\left.\begin{array}{l}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}P^2\right]''Br^2$$

BROMURE DE TRIÉTHYL-BROMÉTHYL-PHOSPHONIUM. — TRIÉTHYL-PHOSPHINE. — BROMURE D'ÉTHYLÈNE DIPHOSPHONIUM HEXÉTHYLIQUE.

Les bromures bromethyliques dérivés des amines ne se combinent pas à une seconde molécule d'ammoniaque tertiaire. Mais ces bases que l'on ne peut obtenir de la sorte peuvent être préparées par l'action des éthers iodhydriques des alcools monoatomiques sur les diamines primaires.

Ainsi le bromure d'éthylène-diammonium hexéthylique correspondant au bromure d'éthylène-diphosphonium hexéthylique s'obtient en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthylène diamine.

Dans les diverses réactions que nous venons d'exposer, les bromures des radicaux hydrocarbonés biatomiques se comportent comme les bromures monobromés des radicaux monoatomiques de la même série. Ainsi le bromure d'éthylène $C^2H^4{}''Br^2$ fonctionne comme bromure d'éthyle bromé C^2H^4Br,Br. De fait, M. Hofmann s'est assuré que l'on obtient exactement les mêmes résultats lorsqu'on substitue le bromure d'éthyle bromé au bromure d'éthylène.

COMPOSÉS DE L'ARSENIC AVEC LES RADICAUX ALCOOLIQUES NE CORRESPONDANT PLUS AUX TYPES DE L'AMMONIAQUE OU DE L'AMMONIUM. — Nous avons vu que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, en s'unissant à quatre radicaux d'alcools, donnent naissance à des composés complexes qui fonctionnent comme radicaux monoatomiques, et que nous avons rapportés au type ammonium AzH^4.—Nous avons vu, en outre, que si le nombre des radicaux alcooliques unis à ces corps n'est plus que de trois, les composés formés fonctionnent tantôt comme l'ammoniaque, c'est-à-dire s'unissent directement aux acides ; c'est le cas des amines et des phosphines ; et tantôt comme des radicaux composés biatomiques, c'est-à-dire s'unissant aux éléments ; c'est le cas des phosphines, des arsines et des stilbines.

On conçoit donc que si l'on pouvait obtenir des composés contenant seulement deux radicaux alcooliques, ou un seul de ces radicaux, ces composés fonctionneraient eux-mêmes comme des radicaux triatomiques ou tétratomiques.

De tels composés n'ont point été découverts jusqu'ici dans la série de l'azote et de l'antimoine. Mais on en connaît qui appartiennent aux séries du phosphore et de l'arsenic.

Ceux qui renferment de l'arsenic sont surtout bien définis, et méritent que nous nous y arrêtions un instant.

Lorsqu'on distille un mélange d'anhydride arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient une liqueur fumante nommée liqueur de Cadet.

Cette liqueur renferme de l'arsen-diméthyle ou cacodyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}As$; on la place dans un vase plein d'anhydride carbonique, pour éviter qu'elle ne s'enflamme, on la lave avec de l'eau bouillie, et après l'avoir fait digérer sur des fragments de potasse, on la distille.

Le produit distillé, traité par le bichlorure de mercure, donne un précipité de chlorure double de mercure et de cacodyle, qu'une distillation avec de l'acide chlorhydrique change en chlorure de cacodyle. Ce chlorure, distillé sur du zinc métallique, abandonne son chlore au métal, et le cacodyle devenu libre se dégage sous forme de vapeurs que l'on condense dans un récipient refroidi et plein d'anhydride carbonique.

Le cacodyle ainsi préparé répond à la formule $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}$. Il s'enflamme spontanément à l'air en dégageant des vapeurs d'anhydride arsénieux.

Lorsqu'on fait arriver l'oxygène bulle à bulle dans du cacodyle, on donne d'abord naissance à du protoxyde de cacodyle $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}\Theta$, puis à un bioxyde de cacodyle $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}\Theta^2$, puis enfin à un acide l'acide cacodylique $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

Le soufre se combine aussi directement au cacodyle, en donnant un protosulfure $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S$ et un bisulfure $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^2$. De plus, lorsqu'on fait agir l'acide sulfhydrique sur certains cacodylates métalliques, on obtient des sulfocacodylates $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\M\end{matrix}\right\}S^2$.

Le cacodyle s'unit encore au chlore, au brome et à l'iode, et forme des composés représentés par les formules :

$(CH^3)^2As,Cl$	$(CH^3)^2As,Br$	$(CH^3)^2As,I$
PROTOCHLORURE DE CACODYLE.	PROTOBROMURE DE CACODYLE.	PROTO-IODURE DE CACODYLE.

Avec *un grand excès* d'oxygène de chlore, de brome, de

soufre, etc., le cacodyle peut aussi former les composés suivants qui correspondent au groupement X^3As :

$$(CH^3)^2As\ Cl^3$$
$$(CH^3)^2As\ Br^3$$
$$(CH^3)^2As\ I^3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}\Theta^3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^3$$

Ces composés, moins stables que les précédents, reviennent facilement au groupement AsX^3; ainsi le trichlorure, le tribromure et le triiodure de cacodyle soumis à la distillation perdent une molécule de méthyle à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure, et il reste des corps qui répondent à la formule CH^3AsCl^2 — CH^3As,Br^2, etc. Ce sont les chlorure, bromure ou iodure d'un nouveau radical CH^3As, qui est tétratomique et n'est point isolable.

Le chlorure CH^3As,Cl^2 et le bromure CH^3AsBr^2, soumis à l'influence de l'oxyde d'argent fournissent l'oxyde $CH^3As\Theta$ et il se forme du bromure ou du chlorure d'argent. L'oxyde ainsi formé est un oxyde indifférent.

On obtient aussi l'oxyde $CH^3As\Theta^2$, lequel fonctionne comme un anhydride acide bien caractérisé. L'acide auquel il donne naissance devrait être tétrabasique, et avoir pour formule $\left.\begin{matrix}CH^3As\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$, mais on n'en connaît que le premier anhydride bibasique $\left.\begin{matrix}CH^3As\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$.

L'arsen-monométhyle As (CH^3) peut également s'unir à quatre atomes de chlore de brome ou d'iode, en donnant les composés saturés CH^3AsCl^4, CH^3AsBr^4, CH^3AsI^4.

Le cacodyle soumis à l'action de l'iodure de méthyle donne de l'iodure de cacodyle et de l'iodure de tétraméthyl-arsonium.

$$\underset{\text{CACODYLE.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{IODURE DE MÉTHYLE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{PROTO-IODURE DE CACODYLE.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{IODURE DE TÉTRAMÉTHYL-ARSONIUM.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\I\end{matrix}\right\}}$$

Ce dernier se résout par la distillation en iodure de méthyle et triéthyl-arsine.

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\ I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH^3\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\} As$$

IODURE DE TÉTRAMÉTHYL-ARSONIUM. — IODURE DE MÉTHYLE. — TRIÉTHYL-ARSINE.

La triéthyl-arsine peut être préparée facilement à l'aide de ce procédé. Son iodhydrate se scinde par la distillation en iodure de méthyle et cacodyle.

En résumé, on peut avec l'arsenic et les radicaux alcooliques obtenir facilement des composés correspondant au type ammonium et fonctionnant à la manière des radicaux monoatomiques.

Soumet-on ces corps à des influences dissociantes le radical alcoolique se sépare à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure et l'on obtient des composés moins saturés qui fonctionnent comme des radicaux d'une atomicité supérieure.

Tels sont l'arsenmonométhyle $[(CH^3)As]^{iv}$ qui n'existe pas à l'état de liberté, le cacodyle ou arsendiméthyle $[(CH^3)^2As]''$, la triéthyl-arsine $[(CH^3)^3As]''$, le tétraméthyl-arsonium $[(CH^3)^4As]$; jusqu'ici on n'a pas pu obtenir le composé saturé $(CH^3)^5As$ à l'état de pureté, mais les résultats des analyses rendent très-probable la production de ce corps dans l'action du zinc-méthyle sur l'iodure de tétraméthyl-arsonium.

$$2\left(\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\ I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Zn''\\ (CH^3)^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\right\} + (CH^3)^5As$$

IODURE DE TÉTRA-MÉTHYL-ARSONIUM. — ZINC-MÉTHYLE. — IODURE DE ZINC. — ARSEN-PENTA-MÉTHYLE.

En partant de la triéthyl-arsine on a pu préparer toute une série de composés éthylés, semblables aux précédents dont ils ne diffèrent que par la substitution du radical éthyle au radical méthyle.

Il est extrêmement probable que l'on obtiendrait des séries semblables avec l'antimoine ou le phosphore.

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Nous avons d'abord étudié sous la rubrique ammoniaques composées des corps formés par les métalloïdes de la famille de l'azote

avec les radicaux alcooliques et rapportables au type de l'ammoniaque ou de l'ammonium.

Puis nous avons vu que l'arsenic, le phosphore, et probablement l'antimoine donnent avec les radicaux alcooliques des composés qui n'appartiennent pas à ces types.

Ces composés arsénicaux nous ont ainsi servi de transition entre les ammoniaques composées et les combinaisons des radicaux d'alcools avec les éléments qui n'appartiennent pas à la famille de l'azote. Ces derniers composés ont été nommés organo-métalliques.

Chaque élément ayant une atomicité maxima peut former avec les radicaux alcooliques un composé saturé qui correspond à cette atomicité. Il peut en outre former des composés qui renferment les radicaux alcooliques en plus faible proportion; ceux-ci jouent eux-même le rôle de radicaux et leur atomicité est égale au nombre de molécules du radical d'alcool qu'il faudrait leur ajouter pour avoir un composé saturé.

Comme en dehors de ce que nous venons de dire on ne peut guère faire de généralités sur les composés organo-métalliques, nous passerons rapidement en revue les principaux d'entre eux.

Éthylures de bismuth. — Le bismuth faisant la transition entre les métalloïdes de la famille de l'azote et les autres éléments, les composés qu'il forme avec les radicaux d'alcools s'éloignent entièrement des propriétés des ammoniaques. Ce sont des radicaux composés comme les corps semblables dérivés de l'arsenic, mais ils ne sont plus susceptibles de donner naissance à des ammoniums quaternaires.

On connaît deux éthylures de bismuth : Le bismuth-éthyle $Bi(C^2H^5)$ et le bismuth-triéthyle $Bi(C^2H^5)^3$.

Le bismuth-éthyle et le bismuth-triéthyle peuvent l'un et l'autre fixer deux atomes d'un corps monoatomique ou une quantité équivalente d'un autre corps; ils passent alors aux groupements BiX^3 et BiX^5.

On connaît aussi les méthylures de bismuth qui possèdent mêmes formules et mêmes propriétés.

Les éthylures et méthylures de bismuth présentent une extrême instabilité.

Éthylure et méthylure de zinc. — On peut obtenir l'éthylure de zinc ou zinc-éthyle en chauffant pendant quinze ou vingt

heures à 120 ou à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc, dans des tubes scellés à la lampe. On ouvre ensuite ces tubes et l'on en distille le contenu dans une cornue où l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique. Le zinc-éthyle passe à 118°.

Récemment M. Beilstein a simplifié la préparation de ce corps en substituant au zinc un alliage de zinc et de sodium. Il introduit le mélange d'iodure d'éthyle et de cet alliage dans un ballon dont il chasse ensuite l'air par un courant d'anhydride carbonique et auquel il adapte un réfrigérant, afin que les vapeurs qui se produisent se condensent et retombent sans cesse dans l'appareil. Il suffit de chauffer pendant deux heures le ballon au bain-marie entre 60 et 70°, et d'en distiller ensuite le contenu au bain d'huile.

Le zinc-éthyle a pour formule $Zn'' \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$

Il s'enflamme à l'air avec production d'oxyde de zinc. Le chlore le brome et l'iode le décomposent en formant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de zinc, et du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'éthyle.

L'oxygène, lorsqu'on le fait agir avec lenteur, transforme le zinc-éthyle en un produit cristallisé qui a pour formule $\left. \begin{matrix} Zn'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix} \right\} O^2$; c'est de l'éthylate de zinc représentant l'hydrate de ce métal $\left. \begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2$, dont l'hydrogène est remplacé par l'éthyle. Cet éthylate, au contact de l'eau, se transforme en hydrate de zinc et alcool :

$$\underset{\text{ÉTHYLATE DE ZINC.}}{\left. \begin{matrix} Zn'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix} \right\} O^2} + 2\Big(\underset{\text{EAU.}}{\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O}\Big) = \underset{\text{HYDRATE DE ZINC.}}{\left. \begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2} + 2\Big(\underset{\text{ALCOOL.}}{\left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right\} O}\Big)$$

L'eau décompose instantanément le zinc-éthyle avec production d'hydrate de zinc et d'hydrure d'éthyle :

$$\underset{\text{ZINC-ÉTHYLE.}}{\left. \begin{matrix} Zn'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix} \right\}} + 2\Big(\underset{\text{EAU.}}{\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O}\Big) = \underset{\text{HYDRATE DE ZINC.}}{\left. \begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2} + \underset{\text{HYDRURE D'ÉTHYLE.}}{2C^2H^6}$$

Le zinc-méthyle $Zn''(CH^3)^2$ peut être obtenu par un procédé identique à celui que nous avons décrit pour la préparation du zinc éthyle; il suffit de remplaçer l'iodure d'éthyle par l'iodure de mé-

thyle. Généralement on emploie une dissolution éthérée de ce dernier corps. Le produit que l'on obtient n'est plus alors du zinc méthyle pur mais bien une combinaison de zinc-méthyle et d'éther qui répond à la formule :

$$2\left(Zn'' \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right) , \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\} O$$

Le zinc méthyle donne lieu à une série de doubles décompositions semblables à celles que nous avons signalées en parlant du zinc-éthyle.

Le zinc-éthyle et le zinc méthyle sont des réactifs précieux qui permettent de fixer de l'éthyle et du méthyle dans les molécules organiques. Nous en avons déjà vu des exemples dans la préparation de la triéthyl-phosphine et de la triméthyl-phosphine, et dans la synthèse de l'amylène.

Kaliéthyle et natriéthyle. — On obtient ces deux corps en abandonnant pendant quelque temps dans des tubes scellés à la lampe des mélanges de zinc-éthyle et de potassium, ou de zinc éthyle et de sodium. Le zinc se dépose et il se produit du kali-éthyle ou du natri-éthyle. On n'obtient cependant jamais ces corps à l'état isolé. Les produits qui se forment ne sont que des combinaisons de kali-éthyle ou de natri-éthyle avec le zinc-éthyle. Ces combinaisons sont cristallisables, leur composition est représentée par les formules :

$$2\left(\begin{matrix} Na \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\} \Big), \left(Zn'' \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. \right); \quad 2\left(\begin{matrix} K \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\} \Big), \left(Zn'' \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. \right)$$

Le natri-éthyle et le kali-éthyle s'enflamment à l'air. Leur propriété la plus remarquable est la faculté qu'ils ont d'absorber l'anhydride carbonique en donnant naissance à un propionate alcalin :

$$\underset{\text{NATRIÉTHYLE.}}{\left. \begin{matrix} Na \\ C^2H^5 \end{matrix} \right\}} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO''O} = \underset{\text{PROPIONATE DE SOUDE.}}{\left. \begin{matrix} C^2H^5(CO) \\ Na \end{matrix} \right\} O}$$

Le méthyle donne avec le potassium et le sodium des composés analogues à ceux que fournit l'éthyle. Avec le kali-méthyle et l'anhydride carbonique, on produit de l'acétate de potasse, par addition directe.

Éthylure et méthylure de magnésium. — Le magnésium en poudre réagit comme le zinc sur les iodures d'éthyle et de méthyle; il se produit dans ces réactions de l'éthylure ou du méthylure de magnésium dont les formules sont $\left.\begin{matrix} Mg'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix} Mg'' \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right\}$. Ces corps ont les mêmes propriétés que le zinc-éthyle et le zinc-méthyle.

Éthylure et méthylure d'aluminium. — En chauffant pendant vingt-quatre heures à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et d'aluminium, on obtient un liquide volatil à 350°, qui a pour formule $Al^2(C^2H^5)^3,I^3$. Ce corps s'enflamme à l'air et décompose l'eau en produisant de l'hydrate d'alumine, de l'acide iodhydrique et probablement de l'hydrure d'éthyle :

$$\underset{\text{IODURE D'ALUMINO-TRIÉTHYLE.}}{Al^2(C^2H^5)^3,I^3} + \underset{\text{EAU.}}{6\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)} = \underset{\text{HYDRATE D'ALUMINE.}}{\left.\begin{matrix} Al^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{3\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{HYDRURE D'ÉTHYLE.}}{3C^2H^6}$$

Soumis à l'action du zinc-éthyle l'iodure d'alumino-triéthyle paraît donner l'alumin-éthyle $Al^2(C^2H^5)^6$.

En substituant dans ces préparations l'iodure de méthyle à l'iodure d'éthyle, on obtient des produits semblables qui renferment le radical méthyle au lieu du radical éthyle.

Stannures d'éthyle et de méthyle. — L'étain est un corps tétratomique, il doit donc pouvoir s'unir au maximum avec quatre molécules du radical éthyle ou du radical méthyle, en formant des composés saturés. De plus, on conçoit que l'étain puisse se combiner à trois, deux ou une molécule d'un radical alcoolique et donner ainsi des composés non saturés fonctionnant comme des radicaux d'une atomicité égale au nombre de molécules d'éthyle ou de méthyl qui leur manquent pour passer à l'état de saturation.

Ainsi l'on aurait :

Le tétrastannéthyle et le tétrastanméthyle $\left.\begin{matrix} Sn^{iv} \\ (C^2H^5)^4 \end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix} Sn \\ (CH^3)^4 \end{matrix}\right\}$

le tristannéthyle et le tristanméthyle, tous deux radicaux monoatomiques, $\left(\left.\begin{matrix} Sn^{iv} \\ (C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\}\right)'$ et $\left(\left.\begin{matrix} Sn^{iv} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right\}\right)'$

Le distannéthyle et le distanméthyle, tous deux radicaux biatomiques, $\left(\left.\begin{matrix} Sn^{iv} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\}\right)''$ et $\left(\left.\begin{matrix} Sn^{iv} \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right\}\right)''$

Le monostannéthyle et le monostanméthyle $\left(\begin{matrix} Sn^{IV} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right)'''$ et $\left(\begin{matrix} Sn^{V} \\ (CH^3) \end{matrix}\right)'''$, fonctionnant l'un et l'autre comme radicaux triatomiques.

Tous ces composés sont connus, à l'exception du monostannéthyle et du monostanméthyle ; toutefois ceux d'entre eux qui ont une atomicité impaire, répondent, lorsqu'ils sont libres, à des formules doubles des précédentes.

Lorsqu'on chauffe de l'iodure d'éthyle avec un alliage de zinc et de sodium très-chargé de métal alcalin, en ayant soin de mettre un grand excès d'alliage, tout l'iode se porte sur le sodium et l'on obtient trois liquides que l'on peut séparer par distillation fractionnée. Ce sont :

Le tétrastannéthyle $Sn(C^2H^5)^4$;

Le tristannéthyle libre $\left.\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^3 \\ Sn(C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\}$;

Le distannéthyle $Sn(C^2H^5)^2$.

Si l'on fait agir l'iode, sur le tristannéthyle, on obtient un iodure huileux de ce radical :

$$\underset{\text{TRISTANNÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^3 \\ Sn(C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{IODE.}}{\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{IODURE DE TRISTANNÉTHYLE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^3 \\ I \end{matrix}\right\}\right)}$$

Avec le distannéthyle, l'iode produit un diiodure cristallisé qui a pour formule $Sn(C^2H^5)^2I^2$.

Le tétrastannéthyle est, au contraire, incapable de se combiner directement à l'iode. Lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux corps, une molécule d'éthyle, s'élimine à l'état d'iodure et l'iode s'y substitue. On obtient ainsi l'iodure de tristannéthyle :

$$\underset{\text{TÉTRASTANNÉTHYLE.}}{Sn(C^2H^5)^4} + \underset{\text{IODE.}}{\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{IODURE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{IODURE DE TRISTANNÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^3 \\ I \end{matrix}\right\}}$$

L'iodure de tristannéthyle, chauffé avec de l'iode, perd de nouveau une molécule d'éthyle, à laquelle se substitue un atome d'iode et donne naissance à l'iodure de distannéthyle,

$$\underset{\text{IODURE DE TRISTANNÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^3 \\ I \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{IODE.}}{\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{IODURE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{DIIODURE DE DISTANNÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} Sn(C^2H^5)^2 \\ I^2 \end{matrix}\right\}}$$

Enfin, l'iodure de distannéthyle, chauffé avec l'iode, se transforme en iodure d'éthyle et iodure d'étain :

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}\right) + SnI^4$$

IODURE DE DISTANNÉTHYLE. — IODE. — IODURE D'ÉTHYLE. — BIIODURE D'ÉTAIN.

Avec l'acide chlorhydrique on obtient des résultats semblables. Chauffe-t-on des quantités de cet acide et de tétrastannéthyle respectivement proportionnelles à leurs poids moléculaires, on obtient du chlorure de tristannéthyle et de l'hydrure d'éthyle. Fait-on réagir sur le tétrastannéthyle, une quantité d'acide chlorhydrique double ou quadruple, deux ou quatre fois plus d'éthyle, s'élimine à l'état d'hydrure, et finalement, il reste du chlorure de distannéthyle ou du bichlorure d'étain :

$$Sn(C^2H^5)^4 + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Cl\end{matrix}\right\} + C^2H^6$$

TÉTRASTANNÉTHYLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE TRISTANNÉTHYLE. — IODURE D'ÉTHYLE.

$$Sn(C^2H^5)^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + 2C^2H^6$$

TÉTRASTANNÉTHYLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE DISTANNÉTHYLE. — HYDRURE D'ÉTHYLE.

$$Sn(C^2H^5)^4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn\\ Cl^4\end{matrix}\right\} + 4C^2H^6$$

TÉTRASTANNÉTHYLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — BICHLORURE D'ÉTAIN. — HYDRURE D'ÉTHYLE.

Ainsi, l'on peut éliminer, molécule à molécule, l'éthyle que ces composés renferment et le remplacer par le chlore ou l'iode. Mais on peut aussi remplacer l'iode par de l'éthyle et remonter des composés éthylés inférieurs à l'éthylure saturé. Ainsi, MM. Frankland et Buckton ont reconnu qu'il se forme du tétrastannéthyle, lorsqu'on fait réagir de l'iodure de distannéthyle sur le zinc éthyle :

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\right\} + Sn(C^2H^5)^4$$

IODURE DE DISTANNÉTHYLE. — ZINC ÉTHYLE. — IODURE DE ZINC. — TÉTRASTANNÉTHYLE.

M. Cahours s'est également assuré que le zinc méthyle réagit sur l'iodure de tristannéthyle en donnant un composé qui représente

le tétrastannéthyle dont une molécule d'éthyle est remplacée par une molécule de méthyle.

Pendant longtemps, attribuant à l'étain un équivalent moitié moindre que le poids atomique que nous avons adopté, on écrivait ce tétrastannéthyle $Sn(C^2H^5)^2$ et le distannéthyle $Sn(C^2H^5)$, quant au tristannéthyle, il recevait la formule $Sn^2(C^2H^5)^3$. Les densités de vapeurs de ces produits obligent à doubler ces formules; les réactions si nettes dans lesquelles on voit l'éthyle successivement remplacé par le chlore ou l'iode, et l'existence d'un stannure double d'éthyle et de méthyle saturé et renfermant une seule fois le radical méthyle, démontrent chimiquement, d'ailleurs, que les poids moléculaires adoptés pour ces corps en partant de leurs densités de vapeur sont les vrais. Par suite, l'étain entrerait toujours dans ces composés pour deux atomes, si on lui attribuait un poids atomique égal à son ancien équivalent. Cela nous conduit à prendre un poids atomique double de cet équivalent, puisque le poids atomique d'un corps est la plus petite quantité pondérale de ce corps qui puisse entrer dans une molécule. L'étude des stannures d'éthyle confirme donc le nouveau poids atomique de l'étain.

Les iodures de distannéthyle et de tristannéthyle, traités par les alcalis, donnent les hydrates correspondants ; ces hydrates sont basiques et susceptibles de donner des sels bien déterminés, lorsqu'on les fait réagir sur les acides:

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\I^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

IODURE DE DISTANNÉTHYLE. — POTASSE. — HYDRATE DE TRISTANNÉTHYLE. — IODURE DE POTASSIUM.

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}$$

IODURE DE TRISTANNÉTHYLE. — POTASSE. — HYDRATE DE TRISTANNÉTHYLE. — IODURE DE POTASSIUM.

En substituant, dans les précédentes opérations, l'iodure de méthyle à l'iodure d'éthyle, on obtient des composés méthyliques tout à fait analogues aux précédents par leurs formules et leurs propriétés.

A cause des formules par lesquelles on représentait anciennement les stannures d'éthyle et de méthyle, les composés que nous nommons tétrastannéthyle et tétrastanméthyle ont porté jusqu'ici

les noms de distannéthyle et de distanméthyle, et ceux que nous nommons tristannéthyle et tristanméthyle, les noms de sesquistannéthyle et de sesquistanméthyle; enfin le distannéthyle et le distanméthyle avaient été appelés stannéthyle et stanméthyle.

Plomb-éthyle et plomb-méthyle.— On peut obtenir l'éthylure et le méthylure de plomb en faisant réagir l'iodure d'éthyle ou l'iodure de méthyle sur un alliage de plomb et de sodium, mais on prépare plus facilement ces composés en faisant réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur le chlorure de plomb.

Les composés qui se forment dans ces réactions ont pour formules : $Pb(C^2H^5)^4$ et $Pb(CH^3)^4$. La réaction qui leur donne naissance est la suivante :

$$2PbCl^2 + \begin{matrix} 2[(ZnC^2H^5)^2] \\ \text{ou} \\ 2[(ZnCH^3)^2] \end{matrix} = 2\left(\begin{matrix} Zn \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}\Bigg) + Pb + \begin{matrix} Pb(C^2H^5)^4 \\ \text{ou} \\ Pb(CH^3)^4 \end{matrix}$$

CHLORURE DE PLOMB.	ZINC-ÉTHYLE OU ZINC-MÉTHYLE.	CHLORURE DE ZINC.	PLOMB.	PLOMB-ÉTHYLE OU PLOMB-MÉTHYLE.

Le plomb-éthyle et le plomb-méthyle représentent la limite de saturation des composés plombiques, et par suite ne se comportent pas comme des radicaux. Mais vient-on à chauffer ces corps avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'iode, une molécule d'éthyle ou de méthyle s'élimine à l'état d'hydrure ou d'iodure, et l'on donne naissance à des corps dont la composition est représentée par les formules $Pb(C^2H^5)^3I$, $Pb(C^2H^5)^3Cl$, $Pb(CH^3)^3I$ et $Pb(CH^3)^3Cl$. Les réactions dans lesquelles ces composés se produisent sont exprimées par les équations suivantes :

$$Pb(C^2H^5)^4 + \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} + Pb(C^2H^5)^3I$$

PLOMB-ÉTHYLE.	IODE.	IODURE D'ÉTHYLE.	IODURE DE PLOMBO-TRIÉTHYLE.

$$Pb(CH^3)^4 + HCl = CH^4 + Pb(CH^3)^3Cl$$

PLOMB-MÉTHYLE.	ACIDE CHLORHYDRIQUE.	HYDRURE DE MÉTHYLE.	CHLORURE DE PLOMBO-TRIMÉTHYLE.

L'existence du plomb-éthyle et du plomb-méthyle nous a déjà servi à démontrer la tétratomicité du plomb.

Éthylure et méthylure de mercure. — Le mercure forme avec les radicaux alcooliques des composés de deux ordres; avec l'éthyle et le méthyle on a :

Le mercuroso-méthyle $Hg''(CH^3)$. Le mercuroséthyle
Le mercuri-méthyle $Hg''(CH^3)^2$. Le mercuréthyle H
Lorsqu'on fait réagir les iodures d'éthyle ou de m mercure, il se forme des produits représentés par $Hg(C^2H^5)I$ et $Hg(CH^3)I$. Ces composés sont envisag iodures de radicaux monoatomiques particuliers de m $Hg''(C^2H^5)$ et le mercuroso-méthyle $Hg''(CH^3)$. Ces radic pas à l'état de liberté. Il est bien évident que si on p isoler, leur molécule serait $\left.\begin{matrix}Hg''(C^2H^5)\\Hg''(C^2H^5)\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Hg''(CH^3)\\Hg''(CH^3)\end{matrix}\right\}$ dicaux d'atomicité impaire ne peuvent devenir li combiner à eux-mêmes.

On peut, dans les iodures de mercuroséthyle ou d méthyle, substituer à l'iode, le chlore, le brome, le même le groupe $H\Theta$. Dans ce dernier cas on obtient qui réagissent sur les acides en donnant naissance à

Si l'on fait réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle s de mercuroséthyle ou de mercuroso-méthyle, on o mercuréthyle, soit le mercuri-méthyle, soit le mer éthyle.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn''(C^2H^5)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2$$

IODURE DE MERCUROSÉTHYLE. — ZINC-ÉTHYLE. — IODURE DE ZINC. — I

$$2[Hg''(CH^3)I + Zn''(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[$$

IODURE DE MERCUROSO-MÉTHYLE. — ZINC-MÉTHYLE. — IODURE DE ZINC. — ME

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn''(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''($$

IODURE DE MERCUROSÉTHYLE. — ZINC-MÉTHYLE. — IODURE DE ZINC. — M MÉTH

Le mercure forme avec l'amyle et l'allyle des combi respondantes, douées de propriétés analogues et repr des formules parallèles.

Nous avons montré ailleurs quel puissant appui l organo-métalliques du mercure donnent au poids at nous avons adopté pour ce métal.

RADICAUX OXYGÉNÉS

L'expérience démontre que dans les radicaux hydrocarbonés on peut substituer Θ à H^2 autant de fois qu'il y a d'unités dans les nombres qui marquent l'atomicité de ces radicaux.

Les radicaux oxygénés qui se produisent ainsi peuvent se substituer dans les types. Comme ils sont électro-négatifs ils produisent des acides quand cette substitution se fait dans le type eau ; pour cette raison on leur donne le nom de radicaux acides.

Peu de radicaux acides sont connus à l'état isolé, et il n'est pas bien certain que le petit nombre de corps que l'on a décrits comme tels aient bien réellement la constitution qu'on leur attribue.

Les radicaux acides isolés qui ont été décrits, sont le benzoïle, $\left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ C^7H^5\Theta \end{matrix}\right\}$, le cuminyle $\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11}\Theta \\ C^{10}H^{11}\Theta \end{matrix}\right\}$ et le butyryle $\left.\begin{matrix} C^4H^7\Theta \\ C^4H^7\Theta \end{matrix}\right\}$.

Ces corps ont été obtenus, soit en faisant agir l'amalgame de sodium sur leurs chlorures :

$$2\left[\left.\begin{matrix} C^4H^7\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\}\right] + \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^4H^7\Theta \\ C^4H^7\Theta \end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE BUTYRYLE. — SODIUM. — CHLORURE DE SODIUM. — BUTYRYLE.

soit par l'action de leurs chlorures sur un composé du même radical avec un métal alcalin :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^7H^6\Theta \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ C^7H^5\Theta \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE BENZOÏLE. — BENZOÏLURE DE POTASSIUM. — BENZOÏLE LIBRE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

Les composés d'un métal alcalin et d'un radical acide dont nous parlons se produisent lorsqu'on traite une aldéhyde par un métal de cette classe :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ K \end{matrix}\right\}\right)$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — POTASSIUM. — HYDROGÈNE. — BENZOÏLURE DE POTASSIUM.

PROPRIÉTÉS. Les propriétés de ces corps ont été fort peu étudiées

à l'état de liberté.

ACIDES ORGANIQUES

Les acides organiques sont des hydrates de radicau: Ils peuvent renfermer des quantités variables d'hydrogè de là leur division naturelle en acides mono, bi, tri miques.

En outre, on a à considérer dans les acides la basicité, la propriété qu'ont leurs atomes d'hydrogène typique être remplacés par des métaux, sous l'influence des santes. On sait que la basicité n'est point toujou l'atomicité.

Il est évident qu'un acide monoatomique sera touj basique; mais, parmi les acides biatomiques, il peut er mono et de bibasiques; parmi les acides triatomiques, de bi et de tribasiques. En général, une classe d'acides micité donnée renferme autant de groupes d'acides de b rente, qu'il y a d'unités dans le nombre qui indique l'a tous ces acides.

ACIDES MONOATOMIQUES

Ces acides dérivent des alcools de même atomicité, par la substitution de O à H^2. Ils renferment donc tous, deux atomes d'oxygène. A chaque série d'hydrocarbures, saturés ou non, correspond une série d'alcools monoatomiques. A chacune d'elles correspond aussi une série d'acides monoatomiques.

Ainsi, l'on a :

HYDROCARBURES

C^nH^{2n+2} C^nH^{2n} C^nH^{2n-2} C^nH^{2n-4} C^nH^{2n-6} C^nH^{2n-8}. . . etc.

ALC· OLS

$C^nH^{2n+2}O$ $C^nH^{2n}O$ $C^nH^{2n-2}O$ $C^nH^{2n-4}O$ $C^nH^{2n-6}O$ $C^nH^{2n-8}O$. . etc.

ACIDES

$C^nH^{2n}O^2$ $C^nH^{2n-2}O^2$ $C^nH^{2n-4}O^2$ $C^nH^{2n-6}O^2$ $C^nH^{2n-8}O^2$ $C^nH^{2n-10}O^2$. . etc.

Les acides les plus nombreux et les mieux étudiés sont ceux qui appartiennent aux séries $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-8}O^2$. Dans les autres séries, on ne connaît qu'un petit nombre de termes.

Comme, à quelque série qu'ils appartiennent, ces acides ont un grand nombre de caractères communs, nous les étudierons tous ensemble, nous bornant à indiquer à la fin les particularités que l'on observe dans certaines séries déterminées. Toutefois, le premier terme de la première série, l'acide formique, ayant des propriétés propres, tout à fait différentes de celles de ses homologues, sera étudié à part.

Préparation. — *Premier procédé.* — On traite un alcool par le noir de platine, au contact de l'air, ou par tout autre agent d'oxydation ; il se produit de l'eau et l'acide correspondant :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Deuxième procédé. — On soumet les aldéhydes à des actions

oxydantes. Ces corps fixent un atome d'oxygène et se transforment en acides :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE. OXYGÈNE. ACIDE BENZOÏQUE.

Troisième procédé. — On fait agir l'anhydride carbonique sur un composé du potassium avec un radical alcoolique :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\} + CO^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^5O\\K\end{matrix}\right\}O$$

KALIÉTHYLE. ANHYDRIDE CARBONIQUE. PROPIONATE DE POTASSE.

Ce procédé serait probablement général, comme les deux autres, si ce n'était la difficulté d'unir le potassium ou le sodium aux divers radicaux alcooliques. On a préparé de cette manière les acides acétique et propionique.

Quatrième procédé. — On chauffe une solution alcoolique de potasse avec le cyanure d'un radical d'alcool ; de l'ammoniaque se dégage et il se produit le sel de potasse de l'acide qui correspond à l'homologue supérieur de l'alcool, dont on a employé l'éther cyanhydrique.

$$\text{Ex. } \left.\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

CYANURE DE MÉTHYLE. POTASSE. EAU. ACÉTATE DE POTASSE. AMMONIAQUE.

On voit que le cyanure de méthyle, dérivé de l'alcool méthylique CH^4O, donne l'acide acétique, lequel dérive de l'alcool éthylique, C^2H^6O, premier homologue supérieur de l'alcool méthylique.

Ce procédé est général. Toutefois, M. Canizzaro s'est assuré que dans la série aromatique, c'est-à-dire dans la série dont les hydrocarbures répondent à la formule C^nH^{2n-6}, les acides obtenus au moyen des cyanures ne constituent point de vrais homologues de ceux qui dérivent du même alcool que le cyanure employé, mais sont simplement des isomères de ces derniers.

Ainsi, à l'acide benzoïque C^7H^6O correspond l'alcool benzoïque C^7H^8O ; avec l'éther cyanhydrique de cet alcool, on obtient un acide qui a pour formule C^8H^8O. Cet acide, qui par sa formule paraît homologue de l'acide benzoïque, n'est qu'un isomère de ce véritable homologue, lequel est connu et jouit de propriétés différentes.

Il est donc très-possible que le même fait se produise dans les autres séries, et qu'un grand nombre d'acides considérés jusqu'ici comme identiques soient seulement isomères.

Tous les procédés précédents sont ou peuvent devenir généraux. Ceux qui suivent ne réussissent que dans telle ou telle série.

Cinquième procédé. — On fait agir la potasse caustique sur des corps qui sont susceptibles de s'y combiner directement, sous l'influence d'une température plus ou moins élevée. Il se forme des sels de potasse, à l'aide desquels on prépare facilement l'acide libre.

On ne connait que deux exemples de ce mode de formation des acides : celui de l'acide formique, qui prend naissance au moyen de l'oxyde de carbone, et celui de l'acide campholique, qui se forme au moyen du camphre :

$$\underset{\text{POTASSE.}}{KHO} + \underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{CO} = \underset{\text{FORMIATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\right\} O}$$

$$\underset{\text{POTASSE.}}{KHO} + \underset{\text{CAMPHRE.}}{C^{10}H^{16}O} = \underset{\text{CAMPHOLATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ K \end{matrix}\right\} O}$$

Sixième procédé. — Certains acides sont susceptibles de fixer de l'hydrogène et de donner naissance à des acides plus hydrogénés qu'eux. C'est ainsi que les acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ se transforment en acides gras $C^nH^{2n}O^2$. C'est ainsi que M. Kolbe a pu transformer l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ en acide hydro-benzoïque $C^7H^8O^2$.

On peut encore, au lieu de fixer directement de l'hydrogène sur les acides, y fixer d'abord du brome, auquel on substitue ensuite de l'hydrogène. On a pu, par cette méthode, transformer l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$ en un nouvel acide qui répond à la formule $C^9H^{10}O^2$.

Septième procédé. — On obtient certains acides par l'oxydation de certains hydrocarbures ; mais ces réactions ne sont ordinairement pas très-nettes parce que, dans ce cas, l'hydrocarbure perd une partie de son carbone. C'est ainsi qu'en oxydant le cymène $C^{10}H^{14}$ par l'acide azotique, on produit l'acide toluique $C^8H^8O^2$, et qu'en oxydant le cumène C^9H^{12}, on donne naissance à de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$.

Huitième procédé. — A l'aide d'un acide donné, on peut obtenir

un acide moins hydrogéné. Il suffit pour cela d'obtenir le dérivé monobromé de cet acide et de le soumettre à l'action de l'oxyde d'argent sec, qui enlève HBr. On peut même réussir avec l'oxyde d'argent humide, mais alors il y a plus de probabilité pour obtenir un autre résultat.

On a un exemple de cet ordre de réactions dans la transformation de l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^{2}$, en un isomère de l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^{2}$;

$$2C^{18}H^{35}BrO^{2} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2C^{18}H^{34}O^{2} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

ACIDE BROMO-STÉARIQUE. — OXYDE D'ARGENT. — BROMURE D'ARGENT. — NOUVEL ACIDE. — EAU.

Neuvième procédé. — On peut préparer les acides monoatomiques en traitant par l'eau le chlorure de leur radical, il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE D'ACÉTYLE. — EAU. — ACIDE ACÉTIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Ce procédé de préparation est devenu intéressant depuis que M. Harnitz-Harnitzky a obtenu le chlorure de benzoïle en faisant réagir le chlorure de carbonyle sur les vapeurs de benzine :

$$C^{6}H^{6} + CO''Cl^{2} = \left.\begin{matrix}C^{6}H^{5},CO\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

BENZINE. — CHLORURE DE CARBONYLE. — CHLORURE DE BENZOÏLE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Il est probable qu'en remplaçant la benzine par d'autres hydrocarbures on réussira à produire d'autres acides, en un mot qu'on pourra généraliser ce procédé.

Dixième procédé. — L'acide cinnamique $C^{9}H^{8}O^{2}$ a été obtenu par l'action du chloracétène $C^{2}H^{3}Cl$ sur le benzoate de potasse

$$C^{2}H^{3}Cl + \left.\begin{matrix}C^{7}H^{5}O\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\H\end{matrix}\right\} O$$

CHLORACÉTÈNE. — BENZOATE DE POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — ACIDE CINNAMIQUE.

Le chloracétène qui sert à cette préparation se produit dans la réaction du chlorure de carbonyle sur l'aldéhyde ordinaire :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{CHLORURE DE CARBONYLE.}}{CO''Cl^2} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{CHLORACÉTÈNE.}}{C^2H^3Cl}$$

Il est présumable qu'en substituant au benzoate de potasse un autre sel alcalin, on pourrait obtenir par le même procédé d'autres acides de la même série ou d'une série différente.

Dans plusieurs de ces méthodes on obtient l'acide à l'état de sel, mais rien n'est facile comme d'avoir un acide libre lorsqu'on possède un de ses sels, si l'acide est volatil il suffit pour cela de distiller le sel avec de l'acide sulfurique.

Si l'acide n'est pas volatil, on le transforme en sel de plomb et l'on traite ce dernier par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'eau : il se forme du sulfure de plomb, que l'on sépare par le filtre et l'acide devenu libre se dissout et s'obtient par l'évaporation de la liqueur. Quant à la préparation du sel de plomb elle est des plus simples. Les sels des acides fixes sont en effet presque tous insolubles, on les obtient par voie de double décomposition en mêlant des dissolutions d'un sel soluble et d'acétate de plomb.

Propriétés. — 1° Lorsqu'on chauffe au rouge un de ces acides en présence d'une base employée en excès, il tend à se former l'hydrure du radical de l'alcool inférieur d'un terme dans la série homologue. Ainsi, à l'aide de l'acide acétique $C^2H^4O^2$, on obtient l'hydrure de méthyle CH^4. Au moyen de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$, la benzine C^6H^6, etc.

$$\underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{HYDRURE DE MÉTHYLE.}}{CH^4}$$

Ce caractère s'observe nettement dans la série aromatique et sur l'acide acétique, dans le cas des autres acides il se produit des réactions secondaires entre l'anhydride carbonique et l'hydrocarbure (*Voy.* Hydrocarbure), mais le sens de la réaction reste le même.

2° Lorsqu'on distille un mélange intime du sel de chaux d'un de ces acides et de formiate de chaux, il se produit du carbonate calcique en même temps qu'un composé qui diffère de l'acide primitif

par un atome d'oxygène en moins et que l'on nomme aldéhyde.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2C^2H^4O$$

ACÉTATE DE CHAUX. — FORMIATE DE CHAUX. — CARBONATE DE CHAUX. — ALDÉHYDE.

3° Lorsqu'on distille le sel de chaux ou de baryte de l'un de ces acides il se produit une réaction analogue à la précédente, du carbonate de chaux ou de baryte prend naissance; il se forme, dans ce cas, un corps qui représente une double molécule de l'acide primitif privée d'une molécule d'anhydride carbonique, et qui a reçu le nom d'acétone.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + C^3H^6O$$

ACÉTATE DE CHAUX. — CARBONATE DE CHAUX. — ACÉTONE.

4° Le chlore et le brome se substituent atome pour atome à l'hydrogène de ces acides ; toutefois, un atome d'hydrogène reste toujours, auquel ces métalloïdes ne peuvent pas se substituer. L'action substitutive du chlore et du brome tantôt se fait à froid, tantôt exige l'action de la chaleur, tantôt s'opère à la lumière diffuse, tantôt nécessite l'intervention de la radiation solaire.

On peut aussi substituer l'iode à l'hydrogène de ces acides, mais M. Kekulé a fait voir qu'une telle substitution n'est pas possible directement. En effet, l'acide iodhydrique en présence des composés de substitution iodée, donne de l'iode libre et régénère le corps d'où le composé iodé dérive. Or, comme l'iode ne saurait donner naissance à un produit de substitution sans donner lieu en même temps à une production d'acide iodhydrique, une seconde réaction inverse de la première s'accomplirait et les choses retourneraient à leur premier état.

Les réactions par lesquelles le chlore et le brome se substituent à l'hydrogène peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$C^2H^4O^2 + \left.\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\right\} = C^2H^3BrO^2 + \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}$$

ACIDE ACÉTIQUE. — BROME. — ACIDE BROMACÉTIQUE. — ACIDE BROMHYDRIQUE.

$$C^7H^6O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^7H^4Cl^2O^2$$

ACIDE BENZOÏQUE. — CHLORE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — ACIDE DICHLORO-BENZOÏQUE.

Quant aux composés de substitution iodée on les prépare en chauffant les composés bromés correspondants avec de l'iodure de potassium.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2BrO \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^2IO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}$$

ÉTHER BROMACÉTIQUE. — IODURE DE POTASSIUM. — ÉTHER IODACÉTIQUE. — BROMURE DE POTASSIUM.

5° Lorsqu'on fait bouillir les acides chlorés ou bromés avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, le chlore et le brome se séparent en combinaison avec l'argent et chaque atome de ces métalloïdes est remplacé par le groupe HO. Les acides nouveaux qui se forment diffèrent des acides primitifs par un nombre d'atomes d'oxygène égal à celui des atomes de chlore ou de brome que renfermaient ces derniers.

Ex. $$2C^2H^3BrO^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^2H^4O^3$$

ACIDE BROMACÉTIQUE. — OXYDE D'ARGENT. — EAU. — BROMURE D'ARGENT. — ACIDE GLYCOLLIQUE.

$$C^4H^6Br^2O^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + C^4H^8O^4$$

ACIDE BIBROMO-BUTYRIQUE. — OXYDE D'ARGENT. — EAU. — BROMURE D'ARGENT. — ACIDE BIOXYBUTYRIQUE.

On voit que l'acide glycollique $C^2H^4O^3$ diffère de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ par O en plus, et que l'acide bioxybutyrique $C^4H^8O^4$ diffère de l'acide butyrique $C^4H^8O^2$ par O^2 en plus. L'acide trichloracétique et bichloracétique ne présentent pas assez de stabilité pour éprouver ces réactions, leur molécule se détruit entièrement.

6° Les acides monochlorés ou monobromés soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque donnent naissance à du chlorure d'ammonium. Il se forme en même temps une monamide de l'acide qui renferme un atome d'oxygène de plus que celui dont on avait le dérivé chloré ou bromé.

Ainsi l'acide monochloracétique donne une monamide glycollique connue sous le nom de glycocolle, l'acide bromo-butyrique une monamide oxybutyrique, etc.

$$C^2H^3ClO^2 + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^2H^5AzO^2$$

ACIDE CHLORACÉTIQUE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE D'AMMONIUM. — GLYCOCOLLE.

7° Les alcools ne réagissent pas à froid sur les acides monoatomiques organiques, mais si on les chauffe avec ces corps, de l'eau

est éliminée et il se forme un éther composé. Nous avons vu en nous occupant des alcools que quelles que soient les quantités respectives d'acide et d'alcool que l'on emploie il reste toujours une partie de chacun de ces corps à l'état de liberté.

8° Les chlorures et bromures, oxychlorures et oxybromures de phosphore agissent sur les acides de ce groupe et sur leurs sels. Le radical de l'acide passe à l'état de chlorure ou de bromure. Quant au phosphore, si l'on a opéré avec le trichlorure ou le tribromure il passe à l'état d'acide phosphoreux; si l'on a opéré avec le pentachlorure, le pentabromure, l'oxychlorure ou l'oxybromure, il passe à l'état d'acide phosphorique. Dans le cas où l'on se sert du perchlorure ou du perbromure, il se produit d'abord de l'oxychlorure ou de l'oxybromure qui se détruisent ensuite.

$$\underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{PERCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^5} = \underset{\text{OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^3O} + \underset{\text{CHLORURE DE BENZOÏLE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{3C^7H^6O^2} + \underset{\text{OXYCHLORURE DE PHOSPHORE}}{PCl^3O} = \underset{\text{ACIDE PHOSPHORIQUE.}}{PH^3O^4} + \underset{\text{CHLORURE DE BENZOÏLE.}}{3\left(\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)}$$

$$\underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{3(C^2H^4O^2)} + \underset{\text{TRICHLORURE DE PHOSPHORE.}}{PCl^3} = \underset{\text{ACIDE PHOSPHOREUX.}}{PH^3O^3} + \underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE.}}{3\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)}$$

9° Les chlorures de ces radicaux acides mis en contact avec l'eau se décomposent avec production d'acide bromhydrique et de l'acide oxygéné dont ils renferment le radical.

$$\underset{\text{CHLORURE DE VALÉRYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE VALÉRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

10° Mis en présence des alcools, ces chlorures acides donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à un éther composé.

$$\underset{\text{CHLORURE DE BENZOÏLE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{BENZOATE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

11° Chauffés pendant plusieurs jours à 200°, dans des tubes scellés

à la lampe, avec du perchlorure de phosphore, ces chlorures éprouvent une double décomposition : il se forme de l'oxychlorure de phosphore et un composé qui renferme trois atomes de chlore et qui est isomérique avec le dérivé trichloré de l'hydrocarbure fondamental de la série.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ Cl \end{matrix}\right\} + PCl^5 = PCl^3O + C^4H^7Cl^3$$

CHLORURE DE BUTYRYLE. — PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

Le corps $C^4H^7Cl^3$ est isomérique avec le dérivé trichloré de l'hydrocarbure fondamental de la série butyrique, C^4H^{10}.

12° Ces chlorures réagissent énergiquement sur le gaz ammoniac, il se produit, dans ce cas, du chlorure d'ammonium et l'amide correspondant à l'acide dont le radical se trouvait contenu dans le chlorure employé.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^2H^5AzO$$

CHLORURE D'ACÉTYLE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE AMMONIQUE. — ACÉTAMIDE.

13° Ces chlorures acides distillés sur un sel de potasse de l'acide dont ils renferment le radical, donnent un chlorure métallique et un anhydride de cet acide.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

CHLORURE D'ACÉTYLE. — ACÉTATE DE POTASSE. — ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

Distillés sur le sel de potasse d'un acide autre que celui dont ils renferment le radical, ils donnent naissance à un anhydride mixte qui contient les radicaux de deux acides différents.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

CHLORURE D'ACÉTYLE. — BENZOATE DE POTASSE. — ANHYDRIDE ACÉTO-BENZOÏQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

14° Les anhydrides acides en présence d'un éther proprement dit, se transforment intégralement en éthers composés. En présence des alcools, ils donnent un mélange d'éther composé et d'acide normal :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O\right)$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — OXYDE D'ÉTHYLE. — ACÉTATE D'ÉTHYLE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — ALCOOL. — ACÉTATE D'ÉTHYLE. — ACIDE ACÉTIQUE.

15° Soumis à l'action du gaz ammoniac, les anhydrides des acides monobasiques, donnent un mélange d'amide et de sel ammoniacal :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O+2AzH^3=\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

ANHYDRIDE BENZOÏQUE. — AMMONIAQUE. — BENZOATE AMMONIQUE. — BENZAMIDE.

Lorsque l'anhydride employé est un anhydride mixte, un des deux radicaux passe entièrement à l'état d'amide et l'autre à l'état de sel ammoniacal.

16° Sous l'influence du chlore, les anhydrides des acides monobasiques se dédoublent ; un des deux radicaux passe à l'état de chlorure, et le résidu formé par l'autre radical et l'atome d'oxygène typique s'unit à un second atome de chlore pour donner le dérivé monochloré de l'acide normal :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — CHLORE. — CHLORURE D'ACÉTYLE. — ACIDE CHLORACÉTIQUE.

Lorsqu'on substitue l'acide chlorhydrique au chlore, la réaction est de même nature, seulement, au lieu d'un dérivé monochloré de l'acide normal, c'est cet acide lui-même qui se produit :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE D'ACÉTYLE. — ACIDE ACÉTIQUE.

17° Avec l'eau, ces anhydrides font la double décomposition et fournissent deux molécules d'acide hydraté par molécule d'anhydride :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O=2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — EAU. — ACIDE ACÉTIQUE.

18° Les acides monobasiques de la série $C^nH^{2n}O^2$ (acides gras) forment facilement des sels acides. Ceux-ci résultent de la juxtapo-

sition d'une molécule d'acide et d'une molécule d'un sel neutre. On ne saurait les considérer comme de vraies combinaisons atomiques. Ce sont des sels neutres dans lesquels une certaine quantité d'acide joue le rôle de l'eau de cristallisation.

19° Les acides non saturés peuvent fixer directement le brome ou l'hydrogène :

$$\underset{\text{ACIDE CINNAMIQUE.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{BROME.}}{Br^2} = \underset{\text{ACIDE BIBROMOXYLÉNIQUE.}}{C^9H^8Br^2O^2}$$

20° Les acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ se transforment sous l'influence de la potasse en fusion, en deux acides moins carburés de la série $C^nH^{2n}O^2$, et il se dégage de l'hydrogène. Avec les acides qui répondent à la formule $C^nH^{2n-10}O^2$, il se passe une réaction analogue, mais ici, au lieu de deux acides gras, il se produit un acide gras et un acide aromatique :

$$\underset{\text{ACIDE OLÉIQUE.}}{C^{18}H^{34}O^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{PALMITATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{HYDROGÈNE}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{ACIDE CINNAMIQUE}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{BENZOATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Acides monoatomiques, actuellement connus. — Ces acides sont :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^2$:

L'acide formique, CH^2O^2, correspondant à l'alcool méthylique, CH^4O.

L'acide acétique $C^2H^4O^2$, correspondant à l'alcool éthylique C^2H^6O.

L'acide propionique $C^3H^6O^2$, correspondant à l'alcool propylique C^3H^8O.

L'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, correspondant à l'alcool butylique, $C^4H^{10}O$.

L'acide valérique, $C^5H^{10}O^2$, correspondant à l'alcool amylique, $C^5H^{12}O$.

L'acide caproïque, $C^6H^{12}O^2$, correspondant à l'alcool hexylique, $C^6H^{14}O$.

L'acide œnanthylique, $C^7H^{14}O^2$, correspondant à l'alcool heptylique, $C^7H^{16}O$*.

L'acide caprylique, $C^8H^{16}O^2$, correspondant à l'alcool octylique $C^8H^{18}O$.

L'acide pélargonique, $C^9H^{18}O^2$, correspondant à l'alcool nonylique, $C^9H^{20}O$*.

L'acide rutique, $C^{10}H^{20}O^2$, correspondant à l'alcool décylique, $C^{10}H^{22}O$*.

L'acide laurique, $C^{12}H^{24}O^2$, correspondant à l'alcool dodécylique, $C^{12}H^{26}O$*.

L'acide cocinique, $C^{13}H^{26}O^2$, correspondant à l'alcool tridécylique, $C^{13}H^{28}O$*.

L'acide myristique, $C^{14}H^{28}O^2$, correspondant à l'alcool tétradécylique, $C^{14}H^{30}O$*.

L'acide bénique, $C^{15}H^{30}O^2$? correspondant à l'alcool pentadécylique, $C^{15}H^{32}O$*.

L'acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$, correspondant à l'alcool cétylique, $C^{16}H^{34}O$.

L'acide margarique? $C^{17}H^{34}O^2$, correspondant à l'alcool heptadécylique, $C^{17}H^{36}O$*.

L'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, correspondant à l'alcool octodécylique, $C^{18}H^{38}O$*.

L'acide cérotique, $C^{27}H^{54}O^2$, correspondant à l'alcool cérylique, $C^{27}H^{56}O$.

L'acide mélissique, $C^{30}H^{60}O^2$, correspondant à l'alcool myricique, $C^{30}H^{62}O$.

Nous avons marqué d'un astérisque les alcools qui ne sont pas encore connus, bien que leurs acides le soient, et nous avons mis un point d'interrogation après les acides bénique et margarique, parce que l'acide bénique est loin d'être connu avec certitude et parce que, selon M. Heinz, le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'acide margarique est un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique.

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^2$:

L'acide acrylique, $C^3H^4O^2$, correspondant à l'alcool allylique, C^3H^6O.

L'acide angélique, $C^5H^8O^2$, correspondant à l'alcool angélique, $C^5H^{10}O$*.

L'acide campholique, $C^{10}H^{18}O^2$, correspondant à l'alcool mentholique $C^{10}H^{20}O$.

L'acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$, correspondant à l'alcool oléique, $C^{18}H^{36}O$*.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^2$:

Les acides sorbique et parasorbique, $C^6H^8O^2$, correspondant à l'alcool, $C^6H^{10}O$*.

4° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^2$:

L'acide hydrobenzoïque, $C^7H^8O^2$, correspondant à l'alcool, $C^7H^{10}O$*.

5° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O^2$:

L'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, correspondant à l'alcool benzylique, C^7H^8O.

L'acide toluique et l'acide alphatoluique, $C^8H^8O^2$, correspondant à l'alcool tollylique, $C^8H^{10}O$.

L'acide xylénique et l'acide alphaxylénique, $C^9H^{10}O^2$, correspondant à l'alcool xylénique, $C^9H^{12}O$*.

L'acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$, correspondant à l'alcool cumylique, $C^{10}H^{14}O$.

L'acide alphacyménique, $C^{11}H^{14}O^2$, correspondant à l'alcool cyménylique, $C^{11}H^{16}O$*.

6° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^2$:

L'acide cinnamique, $C^9H^8O^2$, correspondant à l'alcool cinnamique, $C^9H^{10}O$.

APPENDICE AUX ACIDES MONOATOMIQUES.

Acide formique. — PRÉPARATION. — Plusieurs procédés ont été mis en usage pour la préparation de l'acide formique. Cet acide se produit généralement, lorsqu'on oxyde les substances organiques. Aujourd'hui on prépare ordinairement ce corps, en décomposant l'acide oxalique au moyen de la glycérine. La glycérine, en vertu d'une action catalytique, dédouble l'acide oxalique en acide formique et anhydride carbonique, sans s'altérer elle-même :

$$\underset{\text{ACIDE OXALIQUE.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{ACIDE FORMIQUE.}}{CH^2O^2}$$

On ajoute à la glycérine une solution d'acide oxalique dans l'eau et l'on distille. Lorsqu'une certaine quantité de liquide a passé, on

ajoute de nouveau une solution d'acide oxalique dans le vase qui renferme la glycérine et l'on continue ainsi indéfiniment.

Pour avoir l'acide formique normal, CH^2O^2 entièrement privé d'eau, on sature les liqueurs acides distillées par l'oxyde de plomb. On évapore à siccité et l'on dessèche bien le formiate ainsi obtenu.

En plaçant ce formiate dans un tube de verre que l'on chauffe au bain de sable et à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec, on donne naissance à du sulfure de plomb et à de l'acide formique pur, qui distille et que l'on peut recueillir dans un récipient refroidi :

$$\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}Pb\\ S\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

FORMIATE DE PLOMB. — HYDROGÈNE SULFURÉ. — SULFURE DE PLOMB. — ACIDE FORMIQUE.

Au point de vue synthétique, nous devons aussi citer le procédé de M. Berthelot, qui consiste à chauffer l'oxyde de carbone avec la potasse. Il se forme par l'union de ces corps, du formiate potassique, lequel, distillé avec l'acide sulfurique étendu, fournit l'acide formique dilué, dont on extrait l'acide pur, comme précédemment:

$$CO'' + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O$$

OXYDE DE CARBONE. — POTASSE. — FORMIATE POTASSIQUE.

On a également obtenu le formiate de potasse, et par suite l'acide formique, en faisant passer un courant d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau sur du potassium.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\} + CO''O = \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O$$

EAU. — POTASSIUM. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — POTASSE. — FORMIATE DE POTASSE.

Enfin, on obtient encore le formiate de potasse en chauffant l'acide cyanhydrique avec une solution alcoolique de potasse en excès:

$$\left.\begin{matrix}CAz\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

ACIDE CYANHYDRIQUE. — POTASSE. — EAU. — FORMIATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

Cette dernière réaction est tout à fait analogue à celle qui donne les homologues de l'acide formique, au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse. L'eau peut, en effet, être considérée comme

le premier terme de la série des alcools C^nH^{2n+2}, car en enlevant CH^2 à l'alcool méthylique CH^4O, il reste H^2O qui rentre dans la formule générale, si l'on fait dans cette dernière $n = 0$. Dès lors l'acide cyanhydrique est assimilable à un éther cyanhydrique et doit donner comme ces corps, sous l'influence des alcalis, l'acide qui correspond au premier homologue de l'eau, à l'alcool méthylique.

Propriétés. — 1° Les corps avides d'eau, comme l'acide sulfurique, décomposent l'acide formique avec dégagement d'oxyde de carbone :

$$\underset{\text{ACIDE FORMIQUE.}}{CH^2O^2} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{CO}$$

2° Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'acide formique, mais ils ne se substituent pas à l'hydrogène enlevé, comme cela a lieu avec les homologues supérieurs de cet acide. La molécule est entièrement détruite et il se dégage un mélange de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, et d'anhydride carbonique :

$$\underset{\text{ACIDE FORMIQUE.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{CHLORE.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE CHORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2}$$

3° Les composés oxydants donnent lieu à une réaction semblable. Ils s'emparent de l'hydrogène de l'acide formique pour former de l'eau, et de l'anhydride carbonique se dégage. L'acide formique a même une tendance telle à éprouver cette décomposition qu'il se comporte comme un corps réducteur. Ainsi chauffé avec du nitrate de mercure ou d'argent, il réduit ces sels en en précipitant le métal.

4° Sous l'influence des bases fortes, l'acide formique se transforme en acide oxalique en dégageant de l'hydrogène:

$$\underset{\text{ACIDE FORMIQUE.}}{2CH^2O^2} + \underset{\text{BARYTE.}}{BaO} = \underset{\text{ACIDE OXALIQUE.}}{C^2Ba''O^4} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O}$$

Si l'on chauffait trop fort, dans cette opération, l'oxalate lui-même se transformerait en carbonate, avec dégagement d'oxyde de carbone.

Comme l'acide oxalique peut être transformé par l'action de l'hydrogène naissant en acide glycollique et que celui-ci peut aisément fournir l'acide acétique, la réaction des bases puissantes sur l'acide formique permet de passer de la série formique à la série acétique.

ACIDES DIATOMIQUES

Ces acides dérivent des alcools diatomiques par substitution de Θ à H^2; ils renferment alors trois atomes d'oxygène et sont seulement monobasiques; ou par substitution de Θ^2 à H^4, ils sont alors bibasiques et contiennent quatre atomes d'oxygène.

De même qu'à chaque série d'hydrocarbures, saturés ou non, correspondent une série d'alcools monoatomiques et une série d'acides monoatomiques, de même aussi, à chacune de ces mêmes séries d'hydrocarbures correspondent une série de glycols, une série d'acides diatomiques et monobasiques et une série d'acides diatomiques et bibasiques.

HYDROCARBURES

C^nH^{2n+2}	C^nH^{2n}	C^nH^{2n-2}	C^nH^{2n-4}	C^nH^{2n-6}	C^nH^{2n-8}

GLYCOLS

$C^nH^{2n+2}\Theta^2$	$C^nH^{2n}\Theta^2$	$C^nH^{2n-2}\Theta^2$	$C^nH^{2n-4}\Theta^2$	$C^nH^{2n-6}\Theta^2$	$C^nH^{2n-8}\Theta^2$

ACIDES MONOBASIQUES

$C^nH^{2n}\Theta^3$	$C^nH^{2n-2}\Theta^3$	$C^nH^{2n-4}\Theta^3$	$C^nH^{2n-6}\Theta^3$	$C^nH^{2n-8}\Theta^3$	$C^nH^{2n-10}\Theta^3$

ACIDES BIBASIQUES

$C^nH^{2n-2}\Theta^4$	$C^nH^{2n-4}\Theta^4$	$C^nH^{2n-6}\Theta^4$	$C^nH^{2n-8}\Theta^4$	$C^nH^{2n-10}\Theta^4$	$C^nH^{2n-12}\Theta^4$

Acides diatomiques et monobasiques. — Les seuls acides bien étudiés de cette classe sont ceux qui correspondent aux formules générales $C^nH^{2n}\Theta^3$ et $C^nH^{2n-8}\Theta^3$, c'est-à-dire ceux qui appartiennent à la série des acides gras et à la série aromatique. On en connaît quelques autres, mais ils sont très-incomplétement étudiés.

Préparation. — *Premier procédé.* — On prépare ces acides en soumettant à l'action de l'acide azoteux certaines amides, telles que le glycocolle et les corps analogues, obtenues par l'action de l'ammo-

niaque sur les dérivés monobromés des acides monoatomiques ; il se produit en même temps de l'eau et de l'azote:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix}AzO \\ H\end{matrix}\right\} O$$

GLYCOCOLLE. ACIDE AZOTEUX.

$$= \left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}Az \\ Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O$$

ACIDE GLYCOLLIQUE. AZOTE. EAU.

Deuxième procédé.— On peut encore obtenir ces acides en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques de la même série :

$$2C^4H^7BrO^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^4H^8O^3$$

ACIDE BROMO-BUTYRIQUE. OXYDE D'ARGENT. EAU. BROMURE D'ARGENT. ACIDE OXYBUTYRIQUE.

On peut, dans cette réaction, remplacer l'oxyde d'argent par la potasse caustique.

Troisième procédé. — On oxyde les glycols correspondants au moyen du noir de platine, en prenant les précautions nécessaires pour que l'oxydation marche avec lenteur :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^6{}'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

PROPYLGLYCOL. OXYGÈNE. EAU. ACIDE LACTIQUE.

Toutefois, lorsque les glycols ont une molécule un peu compliquée, celle-ci ne peut résister à l'oxydation ; un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène se séparent à l'état d'eau et d'anhydride carbonique, et l'on obtient, au lieu de l'acide correspondant au glycol employé, celui qui correspond au glycol de la série inférieure.

Ainsi l'oxydation de l'amyl-glycol, au lieu de donner l'acide oxyvalérique, donne l'acide oxybutyrique.

Quatrième procédé. — La monochlorhydrine d'un glycol, chauffée avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, donne du chlorure de potassium et une cyanhydrine. Cette cyanhydrine, bouillie avec une solution alcoolique de potasse, produit un déga-

gement d'ammoniaque et il reste en dissolution le sel de potasse d'un acide qui correspond au glycol supérieur d'un degré à celui d'où l'on est parti. Ainsi, en partant de la chlorhydrine du glycol $C^2H^6O^2$, on obtient l'acide lactique $C^3H^6O^3$ qui correspond au propyl-glycol $C^3H^8O^2$:

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} \underset{Cl}{O} + \left.\begin{matrix} K \\ CAz \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} \underset{CAz}{O} + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

CHLORHYDRINE DU GLYCOL. — CYANURE POTASSIQUE. — CYANHYDRINE DU GLYCOL. — CHLORURE POTASSIQUE.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} \underset{CAz}{O} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

CYANHYDRINE DU GLYCOL. — HYDRATE POTASSIQUE. — EAU. — LACTATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

Cinquième procédé.—Les dichlorures des radicaux de ces acides, traités par l'eau, se transforment en acides monoatomiques monochlorés correspondants, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Or, comme à l'aide de ces acides monochlorés on peut préparer les corps dont nous nous occupons, il est évident que faire la synthèse des chlorures de leurs radicaux, ce serait effectuer leur propre synthèse. M. Lippemann est parvenu à effectuer cette synthèse en fixant directement l'oxychlorure de carbone sur certains hydrocarbures non saturés :

$$C^5H^{10} + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^{10}O'' \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

AMYLÈNE. — OXYCHLORURE DE CARBONE. — CHLORURE DE LEUCYLE.

Cette réaction est tout à fait différente de celle qui fournit les acides monoatomiques au moyen de l'oxychlorure de carbone. Cette dernière consiste en une double décomposition, tandis que celle que nous venons d'exposer est un phénomène d'addition directe.

Sixième procédé.— Quand on abandonne pendant quelque temps à lui-même un mélange d'une aldéhyde, d'eau et d'acide cyanhydrique, il se forme le sel ammoniacal d'un acide diatomique et monobasique de la série supérieure d'un degré à celle dont fait partie l'aldéhyde employée. Un courant de gaz chlorhydrique favorise singulièrement ces réactions et quelquefois même est indispensable.

On peut, dans ce mode de préparation, substituer les acétones aux aldéhydes :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{ACIDE CYANHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} CAz \\ H \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{FORMOBENZOÏLATE D'AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^8H^6O'' \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ORDINAIRE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{ACIDE CYANHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} CAz \\ H \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{LACTATE D'AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}$$

Les acides obtenus par ces divers procédés sont-ils tous identiques ou sont-ils isomères entre eux? La question est difficile à résoudre aujourd'hui d'une manière complète. Sous le nom d'acide lactique, on connait toutefois deux acides qui répondent à la formule $C^3H^6O^3$. L'un se produit dans une fermentation particulière du sucre de lait; l'autre existe tout formé dans la chair des animaux; on le nomme, pour cette raison, sarcolactique. Récemment, M. Wislicenus a reconnu que l'acide obtenu par l'action de la potasse sur la cyanhydrine du glycol est identique à l'acide sarcolactique. Il paraît donc qu'ici, comme dans les cas qu'a étudiés M. Canizzaro, les acides produits à l'aide des éthers cyanhydriques diffèrent de ceux qui sont obtenus par les autres procédés. Quant à ces derniers, donnent-ils tous le même acide ou des acides isomères? La question n'est point encore suffisamment éclaircie; pourtant, il y a lieu de penser qu'ils fournissent un seul et même acide. Déjà M. Wislicenus a constaté que l'acide lactique préparé par l'aldéhyde, l'acide cyanhydrique et l'eau, est identique à l'acide lactique de fermentation.

Propriétés. — 1° Bien que biatomiques, les acides de ce groupe ne sont que monobasiques. Un seul de leurs deux atomes d'hydrogène typique a des fonctions basiques bien prononcées; le second est de l'hydrogène alcoolique. Ces acides peuvent donc être envisagés comme des composés moitié acides, moitié alcools. Cependant, quoique un de leurs hydrogènes typiques ne soit pas remplaçable par les métaux positifs, tels que le potassium et le sodium, on paraît pouvoir y substituer certains éléments négatifs, comme l'étain ou le cuivre.

2° Traités par le perchlorure de phosphore, ces acides et leurs sels produisent un bichlorure de leur radical :

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2 \\ Ca'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4 + 4PCl^5$$

LACTATE DE CHAUX. PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

$$= 4PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Ca'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}\right)$$

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. CHLORURE DE CALCIUM. CHLORURE DE LACTYLE.

3° Ces chlorures, mis en contact avec l'eau, se transforment en acide chlorhydrique et en un acide monoatomique chloré de la même série :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\} + C^3H^5ClO^2$$

CHLORURE DE LACTYLE. EAU. ACIDE CHLORHYDRIQUE. ACIDE CHLORO-PROPIONIQUE.

L'acide monochloré obtenu de cette manière peut subir la substitution inverse, sous l'influence de l'hydrogène naissant. L'on passe ainsi d'un acide à trois atomes d'oxygène à un autre acide qui ne renferme que deux atomes de ce métalloïde.

La réaction que nous venons d'exposer pouvait être prévue aisément : les chlorures des radicaux alcooliques résistent à l'action de l'eau; ceux des radicaux acides sont complétement décomposés par ce liquide. Les acides diatomiques et monobasiques participant à la fois des propriétés des alcools et des propriétés des acides, leurs chlorures doivent être partiellement décomposables par l'eau.

4° Traités par l'alcool, ces chlorures donnent de l'acide chlorhydrique et le résidu de l'alcool, C^2H^5O, équivalent de HO et, par suite, de Cl, se substitue à un atome de chlore. Le corps qui se produit peut recevoir deux formules rationnelles et deux noms différents, selon que l'on considère ses relations avec l'acide dont il dérive ou avec l'acide monoatomique de la même série que lui.

Ex. $$\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}$$
$$Cl$$

CHLORURE DE LACTYLE. ALCOOL. ÉTHER CHLOROLACTIQUE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'éther chlorolactique peut encore être désigné sous le nom de chloro-propionate d'éthyle et recevoir la formule rationnelle $\left.\begin{matrix} C^3H^4ClO' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$

5° Sous l'influence de la potasse, ces éthyl-chlorhydrines se transforment en un sel potassique de l'acide primitif, avec formation de chlorure de potassium et régénération d'alcool :

$$\underset{\text{ÉTHER CHLOROLACTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \atop Cl} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}$$

$$= \underset{\text{LACTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ K \\ H \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

6° Si l'on fait réagir de l'éthylate de soude sur ces éthyl-chlorhydrines, on substitue le résidu C^2H^5O au chlore, et l'on obtient un éther diéthylique de l'acide primitif :

$$\underset{\text{ACIDE CHLOROLACTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ÉTHYLATE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{CHLORURE DE SODIUM.}}{\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{LACTATE DIÉTHYLIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2}$$

7° Les éthers diéthyliques de ces acides, traités par la potasse, donnent de l'alcool et le sel alcalin d'un éther acide, qu'un excès d'alcali ne saponifie pas, et que l'on peut facilement séparer de son sel :

$$\underset{\text{LACTATE DIÉTHYLIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{ÉTHYL-LACTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

On conçoit aisément que la seconde molécule d'éthyle ne puisse pas être éliminée à l'aide de la potasse, puisque les acides dont nous nous occupons ne sont point susceptibles de former des sels dipotassiques.

8° En faisant réagir directement les acides de ce groupe sur

l'alcool, ou en distillant un de leurs sels avec un sulfovinate alcalin, on obtient un éther monoéthylique neutre isomérique, avec l'éther monoéthylique acide dont nous venons de décrire le mode de formation :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2$$

ÉTHYL-SULFATE POTASSIQUE. — LACTATE POTASSIQUE. — SULFATE NEUTRE DE POTASSE. — LACTATE MONOÉTHYLIQUE.

On doit admettre que dans ceux de ces éthers qui sont doués de propriétés acides l'éthyle est substitué à l'hydrogène alcoolique, tandis que dans ceux qui sont neutres l'éthyle est substitué à l'hydrogène positif. On s'en convaincra à l'inspection de la dernière formule, où l'éthyle se substitue évidemment au potassium.

9° Les éthers neutres monoéthyliques, soumis à l'action du potassium métallique, dégagent de l'hydrogène et donnent naissance à des dérivés potassés isomériques avec les sels potassiques des éthers acides :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2\right) + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ K \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

LACTATE MONOÉTHYLIQUE. — POTASSIUM. — HYDROGÈNE. — LACTATE MONOÉTHYLIQUE POTASSÉ.

Le lactate monoéthylique potassé est isomérique avec l'éthyl-lactate de potasse $\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$.

Les dérivés potassés des éthers monoéthyliques neutres, traités par l'iodure d'éthyle donnent de l'iodure potassique et des éthers diéthyliques. Un résultat analogue s'obtient en soumettant les sels d'argent des éthers acides à l'action de l'iodure d'éthyle :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ K \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

LACTATE MONOÉTHYLIQUE. — IODURE D'ÉTHYLE. — IODURE POTASSIQUE. — LACTATE DIÉTHYLIQUE.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Ag \\ I \end{matrix}\right\}$$

ÉTHYL-LACTATE D'ARGENT. — IODURE D'ÉTHYLE. — LACTATE DIÉTHYLIQUE. — IODURE D'ARGENT.

10° Soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, les éthers diéthyliques donnent de l'alcool et des éthers d'acides amidés :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2 + AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$$

LACTATE DIÉTHYLIQUE. — AMMONIAQUE. — ALCOOL. — LACTAMATE D'ÉTHYLE. (LACTAMÉTHANE).

Ces nouveaux corps, sous l'influence des alcalis, se transforment en ammoniaque et en sels des éthers monoéthyliques acides :

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta\right) \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\}\Theta + AzH^3$$

LACTAMÉTHANE. — POTASSE. — ÉTHYL-LACTATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

11° En faisant agir le butyrate de potasse sur les acides chlorés obtenus par l'action de l'eau sur les bichlorures des radicaux des acides diatomiques et monobasiques, on obtient des corps qui dérivent de ces acides par la substitution du butyryle à l'hydrogène. Ces corps sont instables, mais si l'on substitue les éthyl-chlorhydrines de ces acides à leurs chlorhydrines, on donne naissance à des éthers butyro-éthyliques stables, que les alcalis dédoublent en alcool, butyrate et sel de potasse de l'acide diatomique qui entre dans leur composition :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^4H^7\Theta \\ K \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ C^4H^7\Theta \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
$$Cl$$

ÉTHYL-CHLORHYDRINE LACTIQUE. — BUTYRATE DE POTASSE. — LACTOBUTYRATE D'ÉTHYLE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

12° Soumis à l'influence de la chaleur, les acides diatomiques et monobasiques perdent une molécule d'eau et fournissent un anhydride :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4\Theta'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2 = H^2\Theta + C^3H^4\Theta''\Theta$$

ACIDE LACTIQUE. — EAU. — LACTIDE (ANHYDRIDE LACTIQUE.)

Lorsque la chaleur est ménagée, l'élimination de l'eau se fait

aux dépens de deux molécules d'acide, et l'on obtient un acide condensé :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) = H^2O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$$

ACIDE LACTIQUE. — EAU. — ACIDE DILACTIQUE (JADIS APPELÉ ACIDE LACTIQUE ANHYDRE).

13° Ces anhydrides, traités par le gaz ammoniac, fournissent des amides que la potasse décompose avec dégagement d'ammoniaque et production d'un sel potassique :

$$C^3H^4O''O + AzH^3 = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$$

ANHYDRIDE LACTIQUE. — AMMONIAQUE. — LACTAMIDE.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\H\end{matrix}\right\}O\right)\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\K\\H\end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

LACTAMIDE. — POTASSE. — LACTATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

Tous les efforts qui ont été tentés pour obtenir des amides dérivées de deux molécules d'ammoniaque ont échoué jusqu'ici, bien que la biatomicité de ces acides rende l'existence de tels corps fort probable.

14° L'éthylamine réagit aussi sur ces anhydrides. Les amides qui se forment sont isomères avec les éthers amidés produits au moyen des éthers diéthyliques et de l'ammoniaque. En effet, pendant que ces derniers donnent un éther acide et de l'ammoniaque, sous l'influence des alcalis ; celles-là donnent, dans ce cas, un dégagement d'éthylamine, et l'acide se régénère.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3$$

LACTAMÉTHANE. — POTASSE. — ÉTHYL-LACTATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

LACTÉTHYLAMIDE. — POTASSE. — LACTATE DE POTASSE. — ÉTHYLAMINE.

Nous avons vu que lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur les acides monoatomiques monochlorés ou monobromés, on obtient une amide de l'acide biatomique et monobasique de la même série. Cette amide est acide et isomérique avec celle qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides de ces derniers acides, cette dernière étant neutre.

Pour s'expliquer l'isomérie de ces deux amides on doit considérer que les monamides des acides dont nous nous occupons représentent une molécule d'ammoniaque dans laquelle H est remplacé par un résidu monoatomique, dérivé de ces acides par élimination de HΘ; dès lors, si le groupe HΘ éliminé renferme l'hydrogène alcoolique, celui qui entre dans la molécule d'ammoniaque comme partie intégrante du résidu contient encore l'hydrogène positif, et l'on a une amide acide. Dans le cas contraire, l'amide renferme l'hydrogène alcoolique et est neutre. En surmontant les deux atomes d'hydrogène des signes + et — pour indiquer lequel est positif et lequel est négatif on peut obtenir des formules qui donnent une idée nette de cette isomérie.

$$\left.\begin{matrix} Ɵ^2H^2Θ'' \\ H^+ \\ H^- \end{matrix}\right\} Θ^2 \;-\; H^-\,Θ \;=\; \begin{matrix} Ɵ^2H^2Θ'' \\ H^+ \end{matrix} \quad Θ$$

ACIDE GLYCOLLIQUE. RÉSIDU MONOATOMIQUE.

ce résidu monoatomique substitué à H dans le type $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$

donne l'amide $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} Ɵ^2H^2Θ'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} Θ\right)' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$, laquelle renferme encore un hydrogène positif et par conséquent joue le rôle d'acide. Cette amide n'est autre que le glycocolle.

Au contraire, retranche-t-on de l'acide glycollique le groupe H^+ Θ il reste le résidu $\left(\left.\begin{matrix} Ɵ^2H^2Θ'' \\ H^- \end{matrix}\right\} Θ\right)$ lequel substitué à l'hydrogène de l'ammoniaque fournit une amide qui ne renferme plus d'hydrogène positif, qui, par conséquent, est neutre.

15° Lorsqu'on traite les acides de ce groupe par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique il se forme de l'eau; le groupe HΘ qui renferme l'hydrogène alcoolique est éliminé et le chlore ou le

brome s'introduisent dans la molécule, il se forme dans ce cas un dérivé chloré ou bromé de l'acide monoatomique de la même série.

$$\underset{\text{ACIDE LACTIQUE.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} H^+ O \\ H^- O \end{matrix}\right.} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H^- \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE CHLORO-PROPIONIQUE.}}{C^3H^4ClO,HO}$$

16° L'acide iodhydrique ne produit pas de dérivé iodé mais ramène directement l'acide diatomique à un degré d'oxydation inférieur, le transformant ainsi en un acide monoatomique. M. Kekulé interprète ce résultat de la manière suivante :

Suivant lui la réaction se passe d'abord comme avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique, seulement l'acide iodhydrique réagit ensuite sur les acides iodés produits au début, de l'iode se sépare et il reste un acide monoatomique non iodé.

PREMIÈRE PHASE

$$\underset{\text{ACIDE LACTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4O' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE IODO-PROPIONIQUE,}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4IO \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

DEUXIÈME PHASE

$$\underset{\text{ACIDE IODO-PROPIONIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^4IO \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{IODE.}}{\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE PROPIONIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

M. Kekulé a démontré en effet, comme on se le rappelle, que les dérivés iodés subissent tous sous l'influence de l'acide iodhydrique une double décomposition analogue à la précédente.

Acides condensés dérivés des acides diatomiques et monobasiques. — De même que les alcools diatomiques peuvent former des composés condensés dont la composition représente n molécules d'alcool réunies en une avec élimination de $n-1$ molécules d'eau; de même les acides polyatomiques peuvent donner naissance à des acides qui dérivent d'un type plus condensé et dans lesquels le radical polyatomique de l'acide se trouve accumulé.

On obtient un éther monoéthylique du premier acide condensé en traitant le sel de potasse de l'acide ordinaire par l'éthylchlorhydrine du même corps.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
$$Cl$$

ÉTHYL-CHLORHYDRINE LACTIQUE. — LACTATE DE POTASSE. — DILACTATE MONOÉTHYLIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

Il est infiniment probable que si dans cette opération on substituait le sel de potasse de l'éther éthylique à celui de l'acide ordinaire on obtiendrait l'éther diéthylique du premier acide condensé.

On peut également donner naissance au sel de chaux d'un acide condensé du premier degré en soumettant à l'action de la chaleur le sel de chaux de l'acide ordinaire.

$$\left.\begin{matrix} (C^3H^4O'')^2 \\ H^2 \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^4 = H^2O + \left.\begin{matrix} (C^3H^4O'')^2 \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^3$$

LACTATE DE CHAUX. — EAU. — DILACTATE CALCIQUE.

L'acide condensé, d'où dérivent ces divers produits, n'a pu jusqu'à ce jour être obtenu à l'état de liberté. Cependant l'action modérée de la chaleur sur l'acide lactique donne, suivant M. Pelouze, un corps que ce chimiste a appelé acide lactique anhydre et qui, dans les idées actuelles, ne serait autre que l'acide dilactique $\left.\begin{matrix} (C^3H^4O'')^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$.

On connait des corps qui renferment trois radicaux acides et qui constituent par suite un second degré de condensation De tels corps se forment en même temps que les produits condensés du premier degré dans l'action d'une éthylchlorhydrine sur un sel de potasse. Ainsi, dans l'exemple cité, outre le dilactate monoéthylique, il se forme du trilactate diéthylique $\left.\begin{matrix} (C^3H^4O'')^3 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^4$.

On conçoit très-bien la formation de ce corps par la réaction d'une

seconde molécule d'éthylchlorhydrine sur le premier produit de condensation.

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4\Theta'')^2\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^3 + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C^3H^4\Theta'')\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta\\ Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C^3H^4\Theta'')^3\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

DILACTATE MONOÉTHYLIQUE. — ÉTHYL-CHLORHYDRINE LACTIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — TRILACTATE DIÉTHYLIQUE.

On peut encore préparer les mêmes corps en faisant agir l'anhydride d'un acide de ce groupe sur l'éther diéthylique du même acide.

$$2C^3H^4\Theta''\Theta + \left.\begin{matrix}(C^3H^4\Theta'')\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}(C^3H^4\Theta'')^3\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

ANHYDRIDE LACTIQUE. — LACTATE DIÉTHYLIQUE. — TRILACTATE DIÉTHYLIQUE.

Enfin, par l'action de l'éthyl-chlorhydrine d'un acide sur le sel de potasse d'un autre acide, on peut obtenir des acides condensés mixtes qui renferment les radicaux non-seulement de deux acides distincts, mais encore de deux acides appartenant à deux groupes différents.

$$2\begin{pmatrix}\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta\\ Cl\end{pmatrix} + \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^{2''}\\ (C^3H^4\Theta'')^2\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

ÉTHYL-CHLORHYDRINE LACTIQUE. — SUCCINATE DE POTASSE. — LACTOSUCCINATE DIÉTHYLIQUE. — CHLORURE POTASSIQUE.

On voit que les réactions qui donnent naissance à ces produits condensés sont les mêmes que celles qui donnent naissance aux dérivés de condensation des glycols.

Ainsi, pendant que les alcools di et triéthylênique s'obtiennent par la réaction de l'oxyde d'éthylène ou de la bromhydrine sur le glycol, le dilactate éthylique et le trilactate diéthylique s'obtiennent par la réaction de l'éther lactique sur la lactide, ou du lactate de potasse sur l'éthyl-chlorhydrine lactique.

$$1^{\circ}\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2C^2H^4\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

GLYCOL. — OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — GLYCOL TRIÉTHYLÉNIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^3H^4O^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

ÉTHER LACTIQUE. — LACTIDE. — TRILACTATE DIÉTHYLIQUE.

$$2°\quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O \atop Cl = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

GLYCOL. — CHLORHYDRINE. — GLYCOL DIÉTHYLÉNIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \atop Cl = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

LACTATE DE POTASSE — ÉTHER CHLOROLACTIQUE. — DILACTATE MONOÉTHYLIQUE. — CHLORURE DE POTASSIUM.

$$3°\quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O \atop Cl = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

GLYCOL DIÉTHYLÉNIQUE. — CHLORHYDRINE DU GLYCOL. — GLYCOL TRIÉTHYLÉNIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O \atop Cl = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

DILACTATE MONOÉTHYLIQUE. — ÉTHYL-CHLORHYDRINE LACTIQUE. — TRILACTATE DIÉTHYLIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

M. Wurtz a obtenu un acide diglycollique $\left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$ en oxydant le glycol diéthylénique $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$. Cet acide est-il bien l'homologue de l'acide dilactique dont on connaît les éthers éthyliques? Cette question n'est pas résolue. La stabilité relativement grande de l'acide préparé à l'aide du glycol diéthylénique et l'instabilité de l'acide dilactique, lequel ne peut pas être isolé de ses com-

binaisons, porteraient à douter de l'homologie de ces corps. Il se pourrait que l'acide désigné par M. Wurtz sous le nom d'acide diglycollique fût de l'acide oxalo-éthylénique et eût pour formule non, $\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$ mais, $\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$. Si l'on songe que dans l'oxydation du glycol triéthylénique on ne parvient pas à introduire plus de deux atomes d'oxygène par substitution, bien que cet acide renferme trois molécules d'éthylène sur lesquelles la substitution pourrait porter, on sera tenté d'admettre la seconde hypothèse, d'autant que celle-ci rend compte de la différence de propriétés qui existe entre l'acide appelé jusqu'ici diglycollique et l'acide dilactique. Du reste on ne pourra élucider tout à fait cette question qu'en oxydant le glycol dipropylénique et voyant si l'acide que l'on obtiendra donne des dérivés identiques ou isomères avec ceux que l'on obtient directement au moyen de l'acide lactique.

Le premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O^3$ serait l'acide carbonique CH^2O^3, qui présenterait vis-à-vis du glycol méthylénique inconnu les mêmes relations que l'acide glycollique vis-à-vis du glycol ordinaire.

L'acide carbonique n'existe pas; on n'en connaît que l'anhydride, mais comme cet anhydride donne avec les bases alcalines des sels à deux atomes de métal, il est évident que l'acide carbonique s'il existait serait bibasique, en même temps que diatomique, tandis que ses homologues ne sont que monobasiques. Lorsque nous nous occuperons de la basicité et de l'atomicité en général nous ferons en sorte d'expliquer cette anomalie.

Acides connus de ce groupe. — On connaît : 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^3$:

L'acide glycollique $C^2H^4O^3$, correspondant au glycol $C^2H^6O^2$.

L'acide lactique $C^3H^6O^3$, correspondant au propylglycol $C^3H^8O^2$.

L'acide oxybutyrique $C^4H^8O^3$, correspondant au butyl-glycol $C^4H^{10}O^2$.

L'acide leucique $C^6H^{12}O^3$, correspondant à l'hexylglycol $C^6H^{14}O^2$.

A l'acide lactique correspond sûrement un isomère, l'acide sarcolactique et peut-être d'autres encore. Quant à l'acide oxybutyrique, il a reçu, en outre, selon la manière dont il a été préparé, les noms d'acide butylactique et d'acide acétonique. Ces divers noms

s'appliquent-ils à un seul et même acide ou à des acides isomères?

2° *Dans la série* $G^nH^{2n-2}O^3$:

L'acide pyruvique $G^3H^4O^3$, correspondant à un glycol $G^3H^6O^2$*.

L'acide roccellique $G^{12}H^{22}O^3$, correspondant à un glycol $G^{12}H^{24}O^2$*.

L'acide ricinoléïque $G^{18}H^{34}O^3$, correspondant à un glycol $G^{18}H^{36}O^2$*.

3° *Dans la série* $G^nH^{2n-4}O^3$:

L'acide gaïacique $G^6H^8O^3$, correspondant à un glycol $G^6H^{10}O^2$*.

4° *Dans la série* $G^nH^{2n-6}O^3$:

L'acide pyromucique $G^5H^4O^3$, correspondant à un glycol $G^5H^6O^2$*.

5° *Dans la série* $G^nH^{2n-8}O^3$:

L'acide salicylique et l'acide oxybenzoïque $G^7H^6O^3$, qui correspondent, le premier à la saligénine, et le second au benzyl-glycol* $G^7H^8O^2$.

L'acide formo-benzoïlique et l'acide anisique $G^8H^8O^3$, qui correspondent au tollyl-glycol inconnu et à l'alcool anisique $G^8H^{10}O^2$.

Un acide obtenu par l'action de la potasse sur la dicyanhydrine de l'alcool anisique $G^9H^{10}O^3$, correspondant au xylényl-glycol inconnu $G^9H^{12}O^2$*.

L'acide salicylique offre vis-à-vis de l'acide benzoïque un cas d'isomérie qui ne se retrouve pas dans les termes supérieurs de la même série; jusqu'ici du moins. Quant à l'acide anisique, il paraît être l'acide méthyl-oxybenzoïque. Dans un grand nombre de circonstances, en effet, le groupe méthyle se détache de cet acide qui ne paraît renfermer qu'un seul atome d'hydrogène remplaçeble.

Enfin l'acide $G^9H^{10}O^3$ ayant été obtenu à l'aide d'un éther cyanhydrique, doit être non-seulement isomère du véritable homologue des acides oxybenzoïque et formo-benzoïlique, mais encore de l'homologue de l'acide anisique lui-même.

6° *Dans la série* $G^nH^{2n-10}O^3$:

L'acide coumarique $G^9H^8O^3$, correspondant au cinnamyl-glycol $G^9H^{10}O^2$*.

7° *Dans la série* $G^nH^{2n-12}O^3$:

Aucun acide jusqu'à ce jour.

8° *Dans la série* G^nH^{2n-14} :

Aucun acide jusqu'à ce jour.

9° *Dans la série* C^nH^{2n-16} :

L'acide benzilique — $C^{14}H^{12}O^3$, correspondant à un glycol inconnu $C^{14}H^{14}O^2$.

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES

Préparation. — 1° On peut obtenir ces acides par l'oxydation des glycols correspondants :

$$\underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ACIDE OXALIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Toutefois cette oxydation n'a bien réussi qu'avec le glycol ordinaire. Le propyl-glycol paraît, il est vrai, avoir donné de l'acide malonique $\left.\begin{matrix}C^3H^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$; mais dans l'oxydation du butyl et de l'amyl-glycol on n'a pu jusqu'ici obtenir aucun acide homologue des précédents. Peut-être y parviendra-t-on lorsqu'on opérera sur de plus grandes quantités de matière. Dans tous les cas, ce qui s'oppose à cette réaction, c'est le peu de stabilité des molécules compliquées, qui se dissocient entièrement lorsqu'on cherche à les oxyder.

2° On fait bouillir les dicyanures des radicaux alcooliques diatomiques avec une solution alcoolique concentrée de potasse; il se dégage de l'ammoniaque et il reste en solution le sel alcalin d'un acide qui correspond au glycol supérieur de deux termes à celui dont on a employé la dicyanhydrine.

Ainsi la dicyanhydrine dérivée du glycol $C^2H^6O^2$ donne l'acide succinique $C^4H^6O^4$, correspondant au butyl-glycol, $C^4H^{10}O^2$, lequel constitue le deuxième homologue supérieur du glycol ordinaire.

La réaction qui donne lieu à la formation de ces acides au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse est exprimée par l'équation suivante ou par une équation analogue :

$$\underset{\text{CYANURE DE PROPYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{6''}\\(CAz)^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{POTASSE}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{ACIDE PYROTARTRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^6O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

Les cyanures destinés à ces opérations doivent être préparés en chauffant les bromures des mêmes radicaux avec une solution de cyanure de potassium dans l'alcool étendu:

$$\underset{\text{BROMURE D'ÉTHYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\ Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CYANURE POTASSIQUE}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ CAz\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{BROMURE POTASSIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{CYANURE D'ÉTHYLÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\ (CAz)^2\end{matrix}\right\}}$$

Il n'est pas nécessaire, pour la préparation des acides dont nous parlons, de purifier les dicyanhydrines.

Les acides obtenus par ce procédé paraissent jusqu'à présent tout à fait identiques avec ceux que l'on obtient par d'autres méthodes.

3° On peut obtenir plusieurs de ces acides en hydrogénant d'autres acides moins saturés; ainsi l'acide itaconique et ses isomères, les acides citraconique et mésaconique, peuvent fixer H^2 et se convertir en acide pyrotartrique.

Il en est de même des acides maléique et fumarique, qui, en fixant H^2, donnent de l'acide succinique :

$$\underset{\text{ACIDE FUMARIQUE.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE SUCCINIQUE.}}{C^4H^6O^4}$$

$$\underset{\text{ACIDE ITACONIQUE.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE PYROTARTRIQUE.}}{C^5H^8O^4}$$

4° Des acides de ce groupe prennent encore naissance dans l'action de la chaleur sur d'autres acides plus compliqués. C'est ainsi qu'en faisant agir la chaleur sur l'acide tartrique, on donne naissance à l'acide pyrotartrique :

$$\underset{\text{ACIDE TARTRIQUE.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{ACIDE PYROTARTRIQUE.}}{C^5H^8O^4} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{3CO^2} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

5° On obtient un grand nombre de ces acides en chauffant avec un oxydant énergique une foule de matières diverses. Tantôt ces réactions présentent assez de netteté, tantôt ce sont des réactions tout à fait compliquées.

Par exemple, oxyde-t-on fortement l'aldéhyde cuminique, on donne

naissance à de l'acide insolinique par un dc
substitution et d'addition :

$$C^{10}H^{12}O + 2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ALDÉHYDE CUMINIQUE. OXYGÈNE. EAU.

Au contraire, fait-on réagir l'acide azotique
grasses, on obtient l'acide succinique et plusieur
La molécule de la substance grasse est entièren
ne peut observer aucune relation simple ent
teurs et leurs dérivés.

PROPRIÉTÉS. — On conçoit que dans ce grou
dans tous les autres, on doive rencontrer des
corps non saturés.

Ceux de ces corps qui ne sont point satu
caractères que l'on ne retrouve pas dans les aut
nous l'étude des propriétés des acides de ce grou
l'une destinée aux acides saturés et l'autre à ceu

Acides saturés. — 1° Ces acides sont biba
ont deux atomes d'hydrogène typique, tous deu
des métaux positifs. Ils peuvent former deux c
sels acides, résultant de la substitution d'un radi
atome d'hydrogène, et des sels neutres résulta
des deux atomes d'hydrogène par deux atomes c

2° Par les procédés décrits ailleurs pour la pr
composés, on obtient des éthers à deux radica
éthers, soumis à l'influence des alcalis, se saponifi
Il se produit deux molécules d'alcool et un se
dont l'éther contenait les éléments :

un sel de potasse d'un éther acide à l'aide duquel on peut obtenir cet éther acide lui-même :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$$

SUCCINATE NEUTRE D'ÉTHYLE. — POTASSE. — ALCOOL. — ÉTHYL-SUCCINATE DE POTASSE.

Ces acides forment donc deux éthers : l'un avec deux radicaux alcooliques, l'autre avec un seul de ces radicaux; mais il est à remarquer que contrairement à ce qui se produit avec les acides monobasiques et diatomiques, il n'existe ici qu'un seul éther monoalcoolique, lequel est toujours acide. Ceci découle de ce fait, qu'ici les deux atomes d'hydrogène typique ont mêmes propriétés, tandis que dans les acides monobasiques et diatomiques ils ont des propriétés différentes.

3° Ils sont susceptibles, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, de perdre les éléments de l'eau en fournissant des anhydrides :

$$C^4H^6O^4 = C^4H^4O^3 + H^2O$$

ACIDE SUCCINIQUE. — ANHYDRIDE SUCCINIQUE. — EAU.

Ces anhydrides peuvent s'unir de nouveau à l'eau et reconstituer l'acide dont ils dérivent.

4° Ces acides, en perdant une fois ou deux le groupe HO, donnent soit des résidus monoatomiques, soit des résidus biatomiques :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 - HO = \left(\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)'$$

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 - 2HO = R''$$

Le premier de ces radicaux peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque, et le composé qui résulte de cette substitution $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$, est acide. On ne saurait concevoir un isomère neutre de ce corps. Puisque les deux atomes d'hydrogène typique sont positifs dans cette classe d'acides; quel que soit celui qu'on enlève, celui qui reste est toujours positif.

Le radical biatomique R″ peut se substituer à H^2 dans le type simple ammoniaque ; de là des corps qui prennent le nom d'imides $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\} Az$, mais il peut aussi se substituer à H^2 dans le type Az^2H^6. Il donne alors une diamide neutre $\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\} Az^2$.

Ex.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE SUCCINIQUE.

$$\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\} O\right)$$

RÉSIDU MONOATOMIQUE DE L'ACIDE SUCCINIQUE.

$$C^4H^4O^{2\,\prime\prime}$$

RADICAL BIATOMIQUE DE L'ACIDE SUCCINIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\} Az$$

SUCCINIMIDE.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\} O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\} Az$$

ACIDE SUCCINAMIQUE

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2$$

DIAMIDE SUCCINIQUE (SUCCINAMIDE).

5° Le perchlorure de phosphore transforme les acides de ce groupe en chlorures de leur radical :

$$\underset{\text{ACIDE SUCCINIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{PERCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{2PCl^5}$$

$$= \underset{\text{OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.}}{2PCl^3O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{CHLORURE DE SUCCINYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

Ces chlorures sont entièrement décomposables par l'eau avec régénération de leurs acides respectifs :

$$\underset{\text{CHLORURE DE SUCCINYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ACIDE SUCCINIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\,\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\} O^2}$$

6° Distillés avec un excès de base, ces acides perdent deux molécules d'anhydride carbonique et donnent naissance chacun à un hy-

drocarbure. Celui-ci n'est autre que l'hydrocarbure fondamental d'une série qui est inférieure de deux termes à celle de l'acide dont il provient. Ainsi l'acide adipique $C^6H^{10}O^4$, qui appartient à la série hexylique, donne l'hydrure de butyle C^4H^{10}, hydrocarbure fondamental de la série butylique. Cette série est inférieure de deux termes à la série hexylique dont le terme correspondant à l'hydrure de butyle, l'hydrure d'hexyle C^6H^{14}, contient deux fois CH^2 de plus :

$$C^6H^{10}O^4 = 2CO^2 + C^4H^{10}$$

$C^6H^{10}O^4$		$2CO^2$		C^4H^{10}
ACIDE ADIPIQUE.		ANHYDRIDE CARBONIQUE.		HYDRURE DE BUTYLE.

On voit qu'en distillant les acides de ce groupe avec un excès de base, on descend de deux termes dans la série homologue, tandis que l'on descend d'un terme seulement lorsqu'on soumet à un traitement semblable les acides monoatomiques.

7° Le brome agit à chaud sur ces acides. On peut obtenir facilement les dérivés monobromés et bibromés en opérant dans des tubes scellés à la lampe; soumis à l'action simultanée de l'oxyde d'argent et de l'eau à la température de l'ébullition, les produits bromés perdent tout leur brome à l'état de bromure d'argent. A chaque molécule de brome se substitue le groupe HO. Il en résulte des acides nouveaux qui diffèrent de ceux dont ils proviennent par un ou deux atomes d'oxygène, et dont, par conséquent, l'atomicité est supérieure à celle de ces derniers :

$$2C^4H^5BrO^4 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^4H^6O^5$$

$2C^4H^5BrO^4$	Ag^2O	H^2O	$2AgBr$	$2C^4H^6O^5$
ACIDE MONOBROMO-SUCCINIQUE.	OXYDE D'ARGENT.	EAU.	BROMURE D'ARGENT.	ACIDE MALIQUE.

$$C^4H^4Br^2O^4 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + C^4H^6O^6$$

$C^4H^4Br^2O^4$	Ag^2O	H^2O	$2AgBr$	$C^4H^6O^6$
ACIDE DIBROMO-SUCCINIQUE.	OXYDE D'ARGENT.	EAU.	BROMURE D'ARGENT.	ACIDE TARTRIQUE.

Les acides malique et tartrique diffèrent de l'acide succinique, le premier par un et le second par deux atomes d'oxygène. Leur atomicité est supérieure à celle de l'acide succinique.

8° Lorsqu'on les traite par la baryte, les acides bibromés peuvent perdre une molécule d'acide bromhydrique et se transformer en acides non saturés monobromés :

$$2C^4H^4Br^2O^4 + Ba''O = Ba''Br^2 + H^2O + 2C^4H^3BrO^4$$

$2C^4H^4Br^2O^4$	$Ba''O$	$Ba''Br^2$	H^2O	$2C^4H^3BrO^4$
ACIDE DIBROMO-SUCCINIQUE.	BARYTE.	BROMURE DE BARYUM.	EAU.	ACIDE BROMO-MALÉIQUE.

Si l'alcali est en excès, il peut même se séparer du
d'acide bromhydrique :

$$C^5H^6Br^2O^4 + 2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

ACIDE DIBROMOPYROTARTRIQUE. SOUDE.

$$= 2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + C^5H^4$$

BROMURE DE SODIUM. EAU. ACI... ACONI...

Acides non saturés. — 1° Pendant que les f
acides saturés de ce groupe se rapportent chacune à un
celles des acides non saturés se rapportent chacune
isomères. Ainsi, la formule $C^4H^6O^4$ n'appartient qu'à l
nique ; mais la formule $C^4H^4O^4$ appartient à deux corp
l'acide maléique et l'acide fumarique. De même, à l'a
trique $C^5H^8O^4$, dont on ne connaît aucun isomère, co
trois acides non saturés qui ont, tous trois, pour form
l'acide itaconique, l'acide citraconique et l'acide mésac

2° Comme les acides saturés, ceux qui ne le sont pas
anhydride par l'action de la chaleur, et un bichlorur
fluence du perchlorure de phosphore. On ignore s'ils p
hydrogène carboné lorsqu'on les distille avec un excès

3° Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils e
assez pour passer à l'état d'acides saturés :

$$C^5H^6O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^5H^8O^4$$

ACIDE ITACONIQUE. HYDROGÈNE. ACIDE PYROTARTRIQUE.

Dans ce cas, les divers isomères non saturés donnen
saturé unique. L'acide pyrotartrique, par exemple, joui
propriétés, qu'il provienne de l'hydrogénation de l'acid
de l'acide citraconique ou de l'acide mésaconique.

4° Le brome se combine directement aux acides non
donnant des dérivés bibromés d'acides saturés. Ainsi, l
rique se transforme, dans ce cas, en acide dibromo-su

$$C^4H^4O^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2O^4$$

ACIDE FUMARIQUE. BROME. ACIDE DIBROMO-SUCCINIQUE.

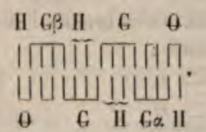
On doit toutefois remarquer que tandis que la fixation d'hydrogène réduit les divers isomères non saturés en un produit identique, la fixation du brome donne lieu à la formation de produits bromés isomères entre eux, comme les acides qui les ont engendrés. Lorsqu'on substitue l'hydrogène au brome de ces divers composés bromés isomères, on retombe sur l'acide saturé unique.

5° Ces acides s'unissent aussi à l'acide bromhydrique; il se forme des dérivés monobromés des corps saturés correspondants. Il est probable que dans ce cas l'isomérie persiste :

$$\underset{\text{ACIDE FUMARIQUE.}}{G^4H^4\Theta^4} + \underset{\text{ACIDE BROMHYDRIQUE.}}{HBr} = \underset{\text{ACIDE MONO-BROMO-SUCCINIQUE.}}{G^4H^5Br\Theta^4}$$

M. Kékulé, qui a découvert ces faits, en a donné une explication fort ingénieuse.

L'acide succinique, que nous prendrons comme exemple, renferme deux atomes d'hydrogène typique et basique. On peut le considérer comme contenant quatre atomes de carbone juxtaposés, dont les deux extrêmes conservent les trois quarts, et les deux moyens, la moitié seulement de leur capacité de saturation, comme l'indique la figure suivante :



M. Kékulé suppose que dans les deux atomes de carbone extrêmes Gα et Gβ une unité d'affinité est saturée par de l'oxygène Θ, dont le second centre d'attraction est uni à de l'hydrogène H. Cet hydrogène, uni au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène, est typique. De plus, M. Kékulé admet que les deux unités d'affinité qui restent dans les deux atomes extrêmes de carbone sont saturés par de l'oxygène, dont le voisinage donne à l'hydrogène des propriétés basiques. Restent donc les deux atomes de carbone intermédiaires, qui chacun ont deux unités d'affinité saturées par de l'hydrogène.

Si, maintenant, un de ces deux atomes de carbone perd les deux atomes d'hydrogène auquel il est uni, on aura un acide non saturé, lequel pourra se combiner directement soit à l'hydrogène, soit à tout autre corps monoatomique.

Il est évident que la forme de la molécule sera différente, suivant que ce sera l'un ou l'autre des deux atomes de carbone qui aura perdu son hydrogène, et que, par suite, on pourra avoir deux acides isomères, comme le représentent les deux figures suivantes :

H	O	H	O
C	O	C	O
	C	H	C
C	H	C	
O	C	O	C
O	H	O	H

On voit, par ces figures, que c'est tantôt aux dépens de l'un, tantôt aux dépens de l'autre des deux atomes de carbone moyens, que s'est faite l'élimination de l'hydrogène.

Vient-on maintenant à ajouter de l'hydrogène au corps non saturé, la molécule prend, dans les deux cas, la forme unique que nous avons assignée à l'acide saturé. Au contraire, ajoute-t-on du brome, celui-ci prend la place de l'hydrogène qui manque, et, par suite, se trouve occuper des positions diverses, selon que la lacune laissée par la disparition de l'hydrogène est à un point ou à un autre. Il y a donc deux acides bromés isomères, comme l'indiquent les deux dessins suivants :

H	O	H	O
C	O	C	O
H	C	Br	C
C	Br	C	H
O	C	O	C
O	H	O	H

Dans l'hypothèse de M. Kékulé, le nombre d'isomères possibles dépend donc du nombre d'atomes de carbone intermédaires entre les deux atomes extrêmes. A l'acide succinique, qui en renferme deux, doivent correspondre deux dérivés bibromés et deux corps non saturés isomères ; à l'acide pyrotartrique, qui en contient trois, doivent en correspondre trois ; et, en général, à un acide quelconque doivent en correspondre un nombre égal à $n-2$, n étant le nombre des atomes de carbone qu'il contient.

La théorie se vérifie dans les deux cas observés jusqu'ici. A l'acide

succinique correspondent, en effet, deux isomères non saturés, et à l'acide pyrotartrique, trois.

Acides condensés. — Les radicaux biatomiques de ce groupe doivent avoir, comme tous les autres, la propriété de s'accumuler dans les molécules, en donnant des produits de condensation. Toutefois, ces produits ont été peu étudiés. Jusqu'à ce jour, on ne connaît d'autre acide condensé de ce groupe que l'acide disuccinique décrit par M. Schiff. Cet acide se forme, suivant ce chimiste, lorsqu'on chauffe l'acide succinique avec assez de ménagement pour ne pas en produire la déshydratation complète :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

ACIDE SUCCINIQUE. EAU. ACIDE DISUCCINIQUE.

Acides de ce groupe actuellement connus. — ACIDES SATURÉS :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^4$:

L'acide oxalique, $C^2H^2O^4$, correspondant au glycol $C^2H^6O^2$.

L'acide malonique, $C^3H^4O^4$, correspondant au propylglycol $C^3H^8O^2$.

L'acide succinique, $C^4H^6O^4$, correspondant au butylglycol $C^4H^{10}O^2$.

L'acide pyrotartrique, $C^5H^8O^4$, correspondant à l'amylglycol $C^5H^{12}O^2$.

L'acide adipique, $C^6H^{10}O^4$, correspondant à l'hexylglycol $C^6H^{14}O^2$.

L'acide pimélique, $C^7H^{12}O^4$, correspondant à l'heptylglycol $C^7H^{16}O^{2*}$.

L'acide subérique, $C^8H^{14}O^4$, correspondant à l'octylglycol $C^8H^{18}O^2$.

L'acide sébacique, $C^{10}H^{18}O^4$, correspondant au décylglycol $C^{10}H^{22}O^{2*}$.

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O^4$:

L'acide quinonique, $C^6H^4O^4$, correspondant au glycol inconnu $C^6H^8O^{2*}$.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^4$:

L'acide phtalique, $C^8H^6O^4$, correspondant au tollylglycol $C^8H^{10}O^{2*}$.

7° La tendance de l'acide oxalique à perdre son hydrogène, soit à l'état d'eau, soit à l'état d'acide chlorhydrique, en fait un agent réducteur. Il précipite l'or de son chlorure. Toutefois, son pouvoir réducteur est moins fort que celui de l'acide formique. Ce dernier, en effet, réduit le chlorure de platine que l'acide oxalique ne réduit pas. On peut mettre à profit ces propriétés de l'acide oxalique et de l'acide formique pour séparer l'or du platine.

ACIDES TRIATOMIQUES

Les alcools triatomiques peuvent échanger H^2 contre Θ, ou H^4 contre Θ^2, ou H^6 contre Θ^3. De là trois groupes d'acides, tous triatomiques, comme les alcools d'où ils dérivent.

Parmi ces acides, les premiers, ceux qui résultent de la substitution de Θ à H^2, sont triatomiques et monobasiques seulement; les seconds, ceux qui résultent de la substitution de Θ^2 à H^4, sont triatomiques et bibasiques; les derniers enfin, qui renferment trois atomes d'oxygène de substitution, sont à la fois, triatomiques et tribasiques.

Acides triatomiques et monobasiques. — Ces acides contiennent toujours quatre atomes d'oxygène. Il se pourrait que certains acides naturels dont la molécule renferme Θ^4 appartinssent à ce groupe, mais ce n'est point encore démontré. Jusqu'ici on ne connaît avec certitude que quatre acides de cette famille. Ce sont:

L'acide glyoxylique, $C^2H^4\Theta^4$, correspondant à l'éthyl-glycérine $C^2H^6\Theta^3$*.

L'acide glycérique, $C^3H^6\Theta^4$, correspondant à la propyl-glycérine, $C^3H^8\Theta^3$.

L'acide dioxybutyrique, $C^4H^8\Theta^4$, correspondant à la butyl-glycérine, $C^4H^{10}\Theta^3$*.

L'acide oxysalicylique, $C^7H^6\Theta^4$, correspondant à l'oxysaligénine, $C^7H^8\Theta^3$*.

Encore ces acides n'ont-ils été l'objet d'aucune recherche approfondie. On sait seulement qu'ils n'échangent qu'un seul atome d'hydrogène contre les métaux positifs.

Il est probable que si l'on traitait ces acides par le perchlorure de phosphore et qu'ils pussent résister à l'action de ce réactif énergique, ils donneraient des trichlorures :

$$C^2H\Theta Cl^3, C^3H^3\Theta Cl^3, C^4H^5\Theta, Cl^3 \text{ et } C^7H^3\Theta Cl^3.$$

Ces chlorures, traités par l'eau, fourniraient, selon toute apparence :

Le premier, l'acide bichloracétique. . . . . $C^2H^2Cl^2O^2$.
Le deuxième, l'acide bichloro-propionique. . $C^3H^4Cl^2O^2$.
Le troisième, l'acide bichloro-butyrique. . . $C^4H^6Cl^2O^2$.
Le quatrième enfin, l'acide bichloro-salilique. $C^7H^4Cl^2O^2$ (1).

$$\underset{\text{CHLORURE DE GLYCÉRYLE. (INCONNU.)}}{C^3H^3OCl^3} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{HCl} + \underset{\text{ACIDE BICHLOROPROPIONIQUE.}}{C^3H^4Cl^2O^2}$$

En effet, des trois hydrogènes typiques qui forment les trois groupes HO, auxquels le chlore pourrait se substituer, un seul est basique, les deux autres sont alcooliques. Or, les chlorures organiques dans lesquels le chlore est substitué aux résidus HO qui renferment de l'hydrogène alcoolique, ne sont pas décomposables par l'eau, tandis que ceux dans lesquels le chlore est substitué aux résidus HO qui contiennent de l'hydrogène basique, sont susceptibles, sous l'influence de l'eau, de reprendre le résidu HO en échange de leur chlore.

Il est également probable qu'en opérant sur ces trichlorures comme on a opéré sur le chlorure de lactyle, on obtiendrait des éthers mono, bi, tri-alcooliques, que de plus, on pourrait obtenir deux éthers bi-alcooliques et deux éthers mono-alcooliques isomères, les uns neutres, les autres acides.

En un mot, l'acide glycérique doit pouvoir donner naissance à des dérivés analogues à ceux que fournit l'acide lactique, plus nombreux seulement, puisqu'il possède trois atomes d'hydrogène typique, tandis que l'acide lactique n'en renferme que deux.

Acides triatomiques et bibasiques. — On n'a encore obtenu aucun acide de cet ordre par l'oxydation directe des alcools qui leur correspondent. Mais on en connaît deux, qui ont été obtenus d'une autre manière, et dont un appartient sûrement et le second probablement à ce groupe.

Ce sont :

L'acide tartronique $C^3H^4O^5$, obtenu par la décomposition spontanée de l'acide nitrotartrique, et l'acide malique $C^4H^6O^5$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide monobromo-succinique.

[1] Je dis bichloro-salilique et non bichloro-benzoïque, parce que la réduction de l'acide salicylique donne non l'acide benzoïque mais un isomère de cet acide, l'acide salilique.

L'acide malique existe d'ailleurs, tout formé, dans la nature végétale.

L'acide malique seul a été bien étudié.

1° Toutes les fois que l'on introduit un nouvel atome d'oxygène d'addition dans un acide ou dans un alcool, un nouvel atome d'hydrogène devient typique dans ces corps. L'acide malique dérivé de l'acide succinique diatomique, par addition d'un atome d'oxygène, doit donc contenir un atome d'hydrogène typique de plus que ce dernier; il doit être triatomique. Toutefois, il n'échange que deux atomes d'hydrogène contre des métaux alcalins, il n'est que bibasique.

2° L'acide malique peut perdre un atome d'oxygène lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique, et revenir à l'état d'acide succinique; de l'iode est mis en liberté. La raison de ce phénomène est la même que celle de la réduction de l'acide lactique en acide propionique. Probablement il se fait d'abord, une iodhydrine malique qui au contact d'un excès d'acide iodhydrique, donne de l'iode et de l'acide succinique;

3° L'acide malique perd une molécule d'eau, lorsqu'on le chauffe et se transforme en deux nouveaux acides; l'acide maléique et l'acide fumarique. Ces acides ne sont pas des anhydrides de l'acide malique. En effet, ils sont diatomiques, tandis que le premier anhydride de l'acide malique ne saurait avoir une atomicité supérieure à un. Ils résultent donc d'une décomposition plus profonde, et l'on doit admettre qu'un des atomes d'hydrogène qui a servi à former l'eau éliminée a été fourni par le radical de l'acide malique.

4° On connaît actuellement des éthers maliques bi-alcooliques neutres, et des éthers mono-alcooliques acides qui fonctionnent comme monobasiques; il est très-probable qu'on pourra préparer des éthers mono-alcooliques acides et bibasiques, des éthers bi-alcooliques acides, et des éthers tri-alcooliques. On obtiendrait peut-être l'éther tri-alcoolique en substituant du potassium à l'hydrogène dans l'éther bi-alcoolique neutre et traitant ce produit potassé par un éther iodhydrique.

5° L'acide malique doit aussi pouvoir former plusieurs amides: 1° Une triamide neutre; 2° une diamide neutre et une diamide acide; 3° une monamide acide monobasique, et une monamide acide bibasique. Trois de ces corps sont connus, ce sont : la diamide neutre, que l'on obtient, en faisant agir l'ammoniaque sur le malate

diéthylique, la diamide acide ou asparagine qui se trouve dans la nature végétale, et une monamide acide, l'acide aspartique qui dérive de l'asparagine par l'action des bases.

Du reste, il faut avouer que la production de ces différents corps est fort difficile, attendu que la molécule de l'acide malique est déjà beaucoup trop compliquée pour résister à l'emploi du perchlorure de phosphore et que la production des chlorures d'acides est le moyen le plus commode pour préparer les dérivés divers de ces corps.

Acides triatomiques et tribasiques. — Un seul acide de cette nature est connu avec certitude. C'est un acide qui n'a reçu encore aucun nom, M. Maxwell Simpson l'a obtenu par l'action de la potasse alcoolique bouillante sur le tri-cyanure de glycéryle $C^3H^5(CAz)^3$.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ CAz)^3 \end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

CYANURE DE GLYCÉRYLE. POTASSE. EAU.

$$= 3AzH^3 + \left.\begin{matrix} C^6H^5O^3 \\ K^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

AMMONIAQUE. SEL DE POTASSE DU NOUVEL ACIDE

Cet acide corrrespond à la glycérine hexylique $C^6H^{14}O^3$*, dont diffère par la substitution de O^3 à H^6.

Les caractères de cet acide n'ont pas été étudiés, mais on ne saurait douter qu'il ne possède les propriétés :

1° De former deux séries de sels acides et une série de sels neutres;

2° De former trois séries d'éthers, les uns mono-alcooliques et acides bibasiques, les autres bi-alcooliques et acides monobasiques, les derniers tri-alcooliques et neutres;

3° De donner naissance à des monamides acides et bibasiques, à des diamides acides et monobasiques et à des triamides neutres.

Il est possible que, si dans l'acide de M. Maxwell Simpson on substituait un atome de brome à un atome d'hydrogène et qu'on fit agir l'oxyde d'argent humide sur ce corps, on obtînt synthétiquement l'acide citrique.

$$2C^6H^7BrO^6 + Ag^2O + H^2O = 2C^6H^8O^7 + 2AgBr$$

NOUVEL ACIDE BROMÉ. OXYDE D'ARGENT. EAU ACIDE CITRIQUE. BROMURE D'ARGENT.

ACIDES TÉTRATOMIQUES

On devrait pouvoir obtenir de tels acides par l'oxydation directe des alcools tétratomiques. De fait, l'érythrite en solution concentrée donne un acide lorsqu'on la traite par le noir de platine, mais cet acide qui est probablement tétratomique n'a point été étudié jusqu'ici.

Dans un alcool tétratomique il doit être possible de substituer, deux, quatre, six ou huit atomes d'hydrogène par un, deux, trois ou quatre atomes d'oxygène ; dès lors l'esprit conçoit quatre classes d'acides tétratomiques : des acides tétratomiques et monobasiques, des acides tétratomiques et bibasiques, des acides tétratomiques et tribasiques, des acides tétratomiques et tétrabasiques enfin.

En fait, on connaît quatre acides tétratomiques ; l'un d'eux n'est que monobasique, c'est l'acide gallique $C^7H^6O^5$ (1); deux sont bibasiques : c'est l'acide tartrique $C^4H^6O^6$ et un acide $C^5H^8O^6$ encore innominé que M. Kékulé a obtenu en traitant l'acide dibromo-pyrotartrique par l'oxyde d'argent humide. Le quatrième est tribasique, c'est l'acide citrique $C^6H^8O^7$.

L'alcool qui correspond à l'acide tartrique paraît être l'érythrite $C^4H^{10}O^4$; quant à celui qui correspond à l'acide citrique, il est encore inconnu : sa formule serait $C^6H^{14}O^4$, il appartiendrait à la série hexylique.

Acide tartrique. — Il existe plusieurs variétés d'acide tartrique qui diffèrent par leurs formes cristallines et par le sens de leur pouvoir rotatoire, ce sont : l'acide tartrique droit ou acide dextro-racémique, l'acide tartrique gauche ou acide lévo-racémique, l'acide tartrique inactif, l'acide paratartrique ou racémique, et l'acide paratartrique artificiel.

L'acide droit ou ordinaire ainsi nommé parce qu'il est dextrogyre, se retire de la crème de tartre des tonneaux de vin, qui n'est autre qu'un tartrate acide de potasse $C^4H^5KO^6$. Après l'avoir purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante on la dissout une dernière fois et l'on ajoute un lait de chaux à la solution ; il se préci-

[1] M. Grimaux est le premier qui ait considéré l'acide gallique comme tétratomique et monobasique.

pite du tartrate neutre de chaux, et du tartrate neutre de potasse reste dissous.

$2C^4H^5KO^6$	+	CaO	=	$C^4H^4CaO^6$	+	$C^4H^4K^2O^6$	+	H^2O
TARTRATE ACIDE DE POTASSE.		CHAUX.		TARTRATE NEUTRE DE CHAUX.		TARTRATE NEUTRE DE POTASSE.		EAU.

On filtre pour séparer le précipité et dans le liquide filtré on verse du chlorure de calcium, la totalité du tartrate de potasse se transforme alors en tartrate de chaux qui se précipite et en chlorure calcique qui reste dans la liqueur.

$C^4H^4K^2O^6$	+	$Ca''Cl^2$	=	$2KCl$	+	$C^4H^4Ca''O^6$
TARTRATE NEUTRE DE POTASSE		CHLORURE DE CALCIUM.		CHLORURE DE POTASSIUM.		TARTRATE DE CHAUX.

On réunit les deux précipités de tartrate de chaux et on les met en suspension dans de l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de chaux insoluble et de l'acide tartrique soluble.

$C^4H^4CaO^6$	+	SH^2O^4	=	$SCaO^4$	+	$C^4H^6O^6$
TARTRATE CALCIQUE.		ACIDE SULFURIQUE.		SULFATE DE CHAUX.		ACIDE TARTRIQUE.

On filtre, on évapore la liqueur filtrée et on l'abandonne ensuite au refroidissement; l'acide tartrique cristallise en gros cristaux. Ces cristaux sont hémièdres à droite.

L'acide paratartrique se rencontre à l'état de paratartrate acide de potasse dans les crèmes de tartre d'Autriche, de Hongrie, de Saintonge, etc. Après avoir extrait l'acide de ces tartres, comme nous venons de l'indiquer, on peut séparer l'acide paratartrique de l'acide tartrique par des cristallisations répétées. L'acide paratartrique cristallise en petites aiguilles qui se détachent en blanc sur les gros cristaux d'acide tartrique et qu'il est facile d'isoler mécaniquement. L'acide paratartrique s'obtient aussi artificiellement en soumettant à l'action de la chaleur l'éther tartrique ou le tartrate de cinchonine; cet acide est sans action sur la lumière polarisée, ses cristaux et ceux de ses sels ne présentent pas de facettes hémiédriques.

Lorsqu'on fait cristalliser le paratartrate double de soude et d'ammoniaque on trouve un mélange de cristaux dont les uns sont hémièdres à droite, et les autres à gauche, si l'on sépare mécaniquement ces cristaux et qu'on prépare à l'aide de chacun d'eux l'acide qui leur correspond, on trouve que cet acide n'est plus de l'acide

paratartrique, mais bien de l'acide tartrique. Seulement l'acide préparé au moyen des cristaux hémièdres à droite est de l'acide tartrique ordinaire, tandis que celui qui est obtenu à l'aide des cristaux hémièdres à gauche, présente comme le sel dont il provient des facettes hémiédriques tournées vers la gauche, et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière; c'est l'acide tartrique gauche ou acide lévoracémique.

L'acide lévoracémique ne se détruisant pas par la fermentation, tandis que l'acide tartrique droit se détruit dans ces conditions, on peut encore user de ce moyen pour le préparer. Si l'on fait fermenter de l'acide paratartrique et qu'on extraie l'acide que la liqueur renferme lorsque la fermentation est terminée, on obtient l'acide lévoracémique.

Réunis, les acides lévoracémique et dextroracémique se combinent avec production de chaleur, en formant de l'acide paratartrique.

L'acide paratartrique a donc une molécule double et doit seulement son inactivité, à ce que l'action dextrogyre de l'un des groupes qu'il renferme est neutralisée par l'action contraire de l'autre groupe.

Le paratartrate de cinchonine, sous l'influence d'une température de 170° prolongée pendant quelques heures, se modifie et l'on peut alors extraire de ce sel l'acide tartrique inactif; cet acide diffère de l'acide paratartrique en ce que son inactivité est absolue et ne tient pas à une compensation.

Enfin, dans ces dernières années, on est parvenu à produire artificiellement un acide qui offre la composition et la plupart des propriétés de l'acide paratartrique en soumettant l'acide dibromosuccinique à l'action de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{ACIDE DIBROMO-SUCCINIQUE.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{OXYDE D'ARGENT.}}{Ag^2O} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{BROMURE D'ARGENT.}}{2AgBr} + \underset{\text{ACIDE PARATARTRIQUE ARTIFICIEL}}{C^4H^6O^6}$$

Cet acide diffère du véritable acide paratartrique en ce qu'il ne jouit pas de la propriété de se dédoubler en deux acides doués de propriétés optiques différentes.

Propriétés chimiques de l'acide tartrique. — Les diverses modifications de l'acide tartrique doivent être envisagées comme autant d'états allotropiques. En effet, les propriétés chimiques d'un ordre un peu élevé sont les mêmes pour tous ces corps.

1° L'acide tartrique est tétratomique. En effet, lorsqu'on dessèche à 150° du tartrate basique de plomb $PbO,C^4H^4PbO^6$ une molécule d'eau s'élimine et il se produit un tartrate $C^4H^2Pb^2O^6$ dans lequel quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de plomb, ce métal fonctionnant ici avec une valeur de substitution égale à deux.

2° L'acide tartrique est bibasique : il forme donc avec les métaux positifs deux séries de sels, les uns acides ou mono-métalliques, les autres neutres ou bi-métalliques. Ces sels doivent être représentés par les formules :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,\text{iv}} \\ H^2HM' \end{matrix}\right\} O^4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,\text{iv}} \\ H^2M'^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

TARTRATE ACIDE. TARTRATE NEUTRE.

3° Lorsqu'on fait réagir un tartrate mono-métallique sur une base polyatomique, comme l'hydrate d'antimoine $\left.\begin{matrix} Sb''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$, l'hydrate de fer au maximum $\left.\begin{matrix} Fe^{2\,\text{vi}} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6$, et même certains acides ou anhydrides, acides peu énergiques tels que l'acide borique $\left.\begin{matrix} B''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$, ou l'anhydride arsénieux As^2O^3; le second atome d'hydrogène basique est remplacé par un groupe oxygéné, et l'on obtient des sels particuliers qui ont reçu le nom d'émétiques. Tels sont :

L'émétique d'antimoine ou émétique ordinaire, ou tartrate antimonico-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,\text{iv}} \\ H^2(SbO)'K \end{matrix}\right\} O^4$$

L'émétique borique ou crème de tartre soluble ou tartrate borico-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,\text{iv}} \\ H^2(BO)'K \end{matrix}\right\} O^4$$

L'émétique arsénieux ou tartrate arsénioso-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,\text{iv}} \\ H^2(AsO)'K \end{matrix}\right\} O^4.$$

L'émétique arsénique ou tartrate arsénico-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,\text{iv}} \\ H^2(ASO^2)'K \end{matrix}\right\} O^4$$

L'émétique de bismuth ou tartrate bismutho-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,iv} \\ H^2(BiO)'K \end{matrix}\right\} O^4$$

L'émétique d'uranium ou tartrate uranico-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,iv} \\ H^2(UO)'K \end{matrix}\right\} O^4$$

L'émétique de chrome ou tartrate chromico-potassique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,iv} \\ H^2(CrO)'K \end{matrix}\right\} O^4$$

L'émétique de fer ou tartrate ferrico-potassique :

$$\left.\begin{matrix} (C^4H^2O^{2\,iv})^2 \\ K^2 \\ (Fe^2O^2)'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^8$$

Dans ces divers émétiques, le potassium peut être remplacé par un autre métal monoatomique, ou même par un autre métal biatomique. Toutefois, pour ceux de ces corps qui ne renferment qu'un seul atome de potassium, cette dernière substitution entraîne le doublement de la molécule.

Lorsqu'on verse de l'émétique d'antimoine dans des solutions d'azotate d'argent, d'azotate de chaux, d'azotate de baryte, d'azotate de strontiane, il se produit de l'azotate potassique en même temps qu'il se précipite un émétique, argentique, calcique, barytique, stronzique, etc.

Chauffés à 200°, les émétiques perdent de l'eau. Cette eau se forme aux dépens de l'hydrogène typique non basique et de l'oxygène du radical oxygéné :

$$\underset{\text{ÉMÉTIQUE D'ANTIMOINE.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,iv} \\ H^2(SbO)'K \end{matrix}\right\} O^4} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ÉMÉTIQUE D'ANTIMOINE DESSÉCHÉ.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,iv} \\ Sb'''K \end{matrix}\right\} O^4}$$

Les émétiques desséchés constituent des tartrates tétramétalliques, dont un atome d'hydrogène est remplacé par du potassium et les trois autres par un élément fonctionnant comme triatomique.

4° Si l'on maintient l'acide tartrique en fusion pendant quelque

temps, il perd une demi-molécule d'eau et il se produit de l'acide ditartrique $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2iv})^2\\ H^6\end{matrix}\right\} O^7$.

Si l'action de la chaleur est maintenue pendant plus longtemps, l'acide tartrique perd une molécule d'eau et donne de l'acide tartrique anhydre $C^4H^4O^5$.

L'acide tartrique anhydre est susceptible d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de métal ; on obtient de telles combinaisons en versant la solution de ce corps dans celle des acétates de chaux de baryte et de strontiane,

Si l'on chauffe l'acide tartrique anhydre à 150° avec un excès de massicot, il perd même une molécule d'eau et donne un sel qui résulte de la substitution de Pb à H^2.

Le premier anhydride tartrique est donc encore un acide biatomique, ce qui est une preuve de plus en faveur de la tétratomicité de l'acide tartrique.

5° Lorsqu'on chauffe fortement l'acide tartrique, le groupe tartrique est détruit, de l'eau et de l'anhydride carbonique se dégagent et il se forme de l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ ou de l'acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$:

$$\underset{\text{ACIDE TARTRIQUE.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{ACIDE PYRUVIQUE.}}{C^3H^4O^3}$$

$$\underset{\text{ACIDE TARTRIQUE.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{3CO^2} + \underset{\text{EAU}}{2H^2O} + \underset{\text{ACIDE PYRO-TARTRIQUE.}}{C^5H^8O^4}$$

6° Jusqu'ici on n'a obtenu avec l'acide tartrique que des éthers bi-alcooliques neutres et mono-alcooliques acides. Il est probable qu'il pourrait en exister plusieurs autres genres.

7° Calciné avec de la potasse caustique, l'acide tartrique se dédouble en acétate et oxalate potassiques :

$$\underset{\text{ACIDE TARTRIQUE.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{ACIDE OXALIQUE.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O^2}$$

8° L'acide tartrique traité par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide sulfurique se transforme en un produit de substitution nitreux que l'on nomme acide nitrotartrique. Ce dernier, abandonné à la décomposition spontanée à une température qui ne dépasse pas 30°, donne un acide nouveau, l'acide tartronique,

qui paraît être l'homologue inférieur de l'acide malique, c'est-à-dire avoir pour formule $C^3H^4O^5$.

Acide $C^5H^8O^6$. — Cet acide, obtenu par M. Kékulé, comme il a été dit plus haut, n'a pas été étudié jusqu'ici.

Acide citrique $C^6H^8O^7$. — L'acide citrique s'extrait du jus de citron ; on fait fermenter un peu ce jus pour en séparer les parties mucilagineuses, puis on le sature à chaud par de la craie, et pour plus de facilité on achève la saturation par de la chaux vive. Il se forme un précipité de citrate de chaux qu'on lave à l'eau chaude (ce précipité se dissout à froid) et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique dilué. On sépare par le filtre le sulfate de chaux qui se produit et l'on fait cristalliser l'acide citrique. Jusqu'à ce jour l'acide citrique n'a pas été obtenu synthétiquement.

Propriétés. — 1° L'acide citrique est un acide tétratomique. En effet, en desséchant le citrate basique de cuivre $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^{3\,\text{IV}})^2\\ H^2Cu^3\end{matrix}\right\}O^8$, $\left.\begin{matrix}Cu''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ + aq, on fait perdre à ce sel deux molécules d'eau, outre son eau de cristallisation, et il se forme deux molécules de citrate $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^3)^{\text{IV}}\\ Cu^2\end{matrix}\right\}O^4$, dans lesquelles Cu^2 tiennent la place de H^4.

2° L'acide citrique est tribasique ; il est capable de donner, avec les métaux alcalins, trois séries de sels : les uns neutres et trimétalliques $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H\,M'^3\end{matrix}\right\}O^4$, les autres bi-métalliques et mono-acides

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H.M^2H\end{matrix}\right\}O^4,$$

les derniers, enfin, mono-métalliques et bi-acides $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H.M'H^2\end{matrix}\right\}O^4$. On connaît de même trois séries d'éthers citriques qui correspondent à ces trois séries de sels.

3° L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord H^2O et donne de l'acide aconitique :

$$\underset{\text{ACIDE CITRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,\text{IV}}\\ H^4\end{matrix}\right\}O^4} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ACIDE ACONITIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^3O^{3'''}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

Ce dernier corps ne saurait être considéré comme un anhydride

citrique; en effet, un tel anhydride serait diatomique et l'acide aconitique a une basicité égale à trois. On est donc obligé d'admettre que l'eau éliminée s'est formée moitié aux dépens du radical, moitié aux dépens de l'hydrogène typique.

4° Lorsqu'on continue à faire agir la chaleur sur l'acide aconitique, de l'anhydride carbonique se dégage et il se produit un nouvel acide, l'acide itaconique :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3O^{3'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 = CO^2 + \left.\begin{matrix} C^5H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE ACONITIQUE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — ACIDE ITACONIQUE.

Chauffé plus fort, l'acide itaconique perd de l'eau et donne l'acide pyro-citrique anhydre $C^5H^4O^3$. Celui-ci, dissous dans l'eau, reprend la molécule d'eau qu'il avait perdue; mais, au lieu de retourner à l'état d'acide itaconique, il donne un isomère de ce corps, l'acide citraconique.

Enfin, sous l'influence de l'acide iodhydrique et de l'acide azotique, l'acide citraconique se transforme en un troisième isomère, l'acide mésaconique.

Nous avons parlé ailleurs des acides itaconique, mésaconique et citraconique. (*Voy.* Acides diatomiques et bibasiques non saturés.)

5° Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide citrique se transforme en oxalate et en acétate :

$$C^6H^8O^7 + H^2O = C^2H^2O^4 + 2C^2H^4O^2$$

ACIDE CITRIQUE. — EAU. — ACIDE OXALIQUE. — ACIDE ACÉTIQUE.

ACIDES PENTATOMIQUES

On n'en connaît aucun jusqu'à ce jour. L'acide citrique, que nous avons rangé parmi les acides tétratomiques pour nous en tenir aux dernières expériences, pourrait bien, cependant, être pentatomique, et avoir pour formule rationnelle $\left.\begin{matrix} C^6H^3O^{2v} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^5$. Les expériences de M. Schiff, relatives au citrate de cuivre $C^6H^4Cu^2O^7$, suffisent, en effet, pour montrer que l'atomicité de cet acide est supérieure à 3, mais ne suffisent pas pour établir qu'elle n'est pas supérieure à 4. Si l'acide citrique était pentatomique, on pourrait considérer l'acide itaconique comme son premier anhydride, puisque l'atomicité de ce dernier est égale à $3 = 5-2$.

ACIDES HEXATOMIQUES

On connaît un acide hexatomique et monobasique, l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7 = \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{iv}\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$, et deux acides isomères hexatomiques et bibasiques, l'acide mucique et l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix}C^6H^4O^{2\,vi}\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$.

L'acide mannitique a été obtenu par M. Gorup-Bésanez, en oxydant la mannite à l'aide du noir de platine.

L'acide saccharique s'obtient en oxydant la mannite, le sucre de canne, la glucose... etc., par l'acide azotique. L'acide mucique se prépare en traitant de la même manière la lactose, la galactose, la dulcite et les gommes.

La nature hexatomique de l'acide saccharique ne saurait être douteuse depuis que l'on a obtenu un saccharate de plomb dans lequel H^6 sont remplacés par Pb^3.

AMIDES

Les amides sont aux acides ce que les ammoniaques composées sont aux alcools ; ce sont des corps qui résultent du remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical acide. Nous suivrons, dans l'étude des amides, la même méthode que nous avons suivie dans l'étude des ammoniaques composées, c'est-à-dire que nous passerons successivement en revue les amides qui correspondent aux acides mono, bi, triatomiques, etc.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES MONOATOMIQUES

Les acides monoatomiques peuvent être envisagés comme contenant le résidu HO uni à un radical monoatomique. Ils ne peuvent donc perdre qu'une seule fois le groupe HO, et ne peuvent, par suite, donner naissance qu'à un seul résidu qui est toujours monoatomique.

Les radicaux acides monoatomiques peuvent se substituer à un.

eux ou trois atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque ; il se produit nsi des amides

$$\text{primaires } \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az},\ \text{secondaires } \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az},\ \text{et tertiaires } \left.\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R}\\ \mathrm{R}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}.$$

mais on n'obtient de composés qui appartiennent au type de ammonium et qui renferment quatre radicaux acides. Ainsi, les orps qui dans la série des amides correspondraient aux alcalis quaernaires, n'existent pas.

Préparation des amides primaires. — Ces corps peuvent être obteus par quatre procédés différents :

1° On chauffe un sel ammoniacal ; il se sépare une molécule 'eau et il reste une amide. On conçoit ce mode de formation : ammonium perd $\mathrm{H^2}$, lesquels s'unissent à l'oxygène typique du sel our former de l'eau. Il reste donc, d'une part, le groupe $\mathrm{AzH^2}$, 'est-à-dire de l'ammoniaque moins un atome d'hydrogène, et, de autre, un radical monoatomique qui prend la place de cet atome hydrogène :

$$\underset{\text{ACÉTATE D'AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{AzH^4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{ACÉTAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}}$$

2° On traite un éther composé par l'ammoniaque, il se produit ne amide et de l'alcool. Cette réaction est plus ou moins facile ; antôt elle exige une température élevée, tantôt elle se fait à la empérature ordinaire :

$$\underset{\text{BENZOATE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^7H^5O}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}} = \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{BENZAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^7H^5O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}}$$

3° On fait agir le gaz ammoniac sur un chlorure acide ; il se produit du chlorure d'ammonium et une amide :

$$\underset{\text{CHLORURE DE BUTYRYLE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^7O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}\right)} = \underset{\text{CHLORURE D'AMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{AzH^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{BUTYRAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^7O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}}$$

4° On soumet un anhydride acide à l'action de l'ammoniaque; il se forme en même temps une amide et un sel ammoniacal :

$$\left.\begin{matrix} C^5H^9\Theta \\ C^5H^9\Theta \end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix} C^5H^9\Theta \\ AzH^4 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^5H^9\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$$

ANHYDRIDE VALÉRIQUE. — AMMONIAQUE. — VALÉRATE D'AMMONIUM. — VALÉRAMIDE.

En substituant, dans ces diverses réactions, des ammoniaques éthylées, méthylées, phénylées... etc., à l'ammoniaque ordinaire, on obtient des amides dans lesquelles un second et même les deux autres atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

Ainsi, en chauffant le benzoate d'aniline, l'on obtient la phényl-benzamide ou benzanilide :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ AzH^3(C^6H^5) \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^7H^5\Theta \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\}Az$$

BENZOATE D'ANILINE. — EAU. — PHÉNYL-BENZAMIDE OU BENZANILIDE.

PRÉPARATION DES AMIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES. — On est parvenu à préparer les amides secondaires en faisant réagir les chlorures acides sur les amides primaires. On préparerait probablement de même les amides tertiaires en soumettant les acides secondaires à l'action de ces chlorures :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

ACÉTAMIDE. — CHLORURE D'ACÉTYLE. — DIACÉTAMIDE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

DIACÉTAMIDE. — CHLORURE D'ACÉTYLE. — TRIACÉTAMIDE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

PROPRIÉTÉS. — Les propriétés des amides primaires sont seules bien connues. Ce sont les seules que nous étudierons.

1° Chauffées avec de l'eau dans un tube scellé à la lampe, à température de 200° environ, ces amides absorbent une molécu

d'eau et se transforment dans le sel ammoniacal de l'acide dont elles renferment le radical ;

$$\underset{\text{ACÉTAMIDE}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{EAU.}}{H^2\Theta} = \underset{\text{ACÉTATE D'AMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\AzH^4\end{matrix}\right\}\Theta}$$

La même réaction a lieu, lorsqu'on chauffe les amides avec des agents hydratants comme les bases alcalines ou les acides minéraux dilués. Seulement, dans ce cas, au lieu du sel d'ammoniaque, on obtient les produits de sa décomposition. Ainsi, chauffe-t-on l'acétamide avec de l'acide sulfurique, il se produit du sulfate d'ammoniaque et de l'acide acétique; traite-t-on le même corps par la potasse, il se forme de l'acétate de potasse et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{ACÉTAMIDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}$$

$$= \underset{\text{SULFATE AMMONIQUE.}}{\left.\begin{matrix}S\Theta^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2} + \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)}$$

$$\underset{\text{ACÉTAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

2° Fortement chauffées avec des corps déshydratants, comme l'anhydride phosphorique, ces acides perdent une molécule d'eau et donnent des composés nouveaux qui ont été désignés sous le nom de nitryles :

$$\underset{\text{VALÉRAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{VALÉRO-NITRYLE.}}{C^5H^9Az}$$

Les nitryles soumis à l'influence des agents d'hydratation absorbent deux molécules d'eau et donnent le même sel ammoniacal que

3° Des monamimes primaires, secondaires et tertiaires neutres isomériques avec les précédentes.

L'hydrogène typique des amides acides peut être remplacé par des radicaux d'alcools. Les éthers de cette nature portent le nom d'améthanes, lorsqu'ils renferment le radical éthyle.

Les diamides des acides dont nous nous occupons ne sont pas encore connues.

On n'a pas encore préparé non plus les monamides neutres secondaires et tertiaires.

On connaît seulement de ce groupe les amides acides, primaires, secondaires et tertiaires ; les amides neutres primaires, et les éthers des amides acides.

Monamides acides primaires. — PRÉPARATION. — *Premier procédé.* — On obtient ces amides en soumettant à l'action de l'ammoniaque les dérivés monobromés ou monochlorés des acides monoatomiques de la même série. Ainsi, la glycollamide acide s'obtient à l'aide de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque, l'oxybutyramide acide, au moyen de l'ammoniaque et de l'acide bromo-butyrique :

$$\underset{\text{ACIDE CHLORACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2AzH^3} = \underset{\text{CHLORURE AMMONIQUE.}}{\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{GLYCOLLAMIDE-ACIDE.}}{\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az}$$

Deuxième procédé. — On peut encore préparer ces amides en combinant les aldéhydes à l'ammoniaque, mélangeant avec de l'acide cyanhydrique les produits ainsi obtenus, et soumettant le mélange à l'action de l'acide chlorhydrique. Ce procédé n'est applicable que dans la série des acides gras, la seule où les aldéhydes puissent se combiner directement à l'ammoniaque. On obtient, dans ces réactions, l'amide d'un acide qui appartient à la série supérieure d'un terme à celle dont on a pris l'aldéhyde. Ainsi, avec l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O, qui appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est l'hydrure d'éthyle C^2H^6, on donne naissance à la lactamide acide. Celle-ci appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est l'hydrure de propyle C^3H^8, homologue supérieur de l'hydrure d'éthyle :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{ACIDE CYANHYDRIQUE.}}{CAzH} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{LACTAMIDE ACIDE.}}{C^3H^7AzO^2}$$

perdent de l'acide chlorhydrique et donnent naissance à une amide secondaire ; traitées par les éthers iodhydriques, elles produisent de l'acide iodhydrique et une ammoniaque mixte, renfermant à la fois un radical acide et un radical d'alcool ;

4° L'acide azoteux transforme les amides primaires en azote, en eau et en l'acide du radical contenu dans l'amide :

$$\underset{\text{BENZAMIDE.}}{\left.\begin{array}{r} C^7H^5\Theta \\ H \\ H \end{array}\right\} Az} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{\left.\begin{array}{r} Az\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta}$$

$$= \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{array}{r} Az \\ Az \end{array}\right\}} + \underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{array}{r} C^7H^5\Theta \\ H \end{array}\right\} \Theta} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} \Theta}$$

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES

Nous devons passer séparément en revue les amides des acides biatomiques et monobasiques et celles des acides biatomiques et bibasiques.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Ces acides peuvent donner lieu à trois classes d'amides :

1° Ils peuvent donner des diamides primaires, secondaires et tertiaires par la substitution de leur radical à une, deux ou trois fois H dans une double molécule d'ammoniaque ;

2° En perdant $H\Theta$, ils laissent un résidu monoatomique, lequel peut se substituer à un, deux ou trois H, dans le type simple AzH^3, et donner des monamides primaires, secondaires et tertiaires. De plus, ces acides renferment un atome d'hydrogène acide et un atome d'hydrogène alcoolique, et selon que c'est l'un ou l'autre de ces atomes d'hydrogène qui s'élimine dans le groupe $H\Theta$, le résidu est neutre ou acide ; il en résulte que les amides qui renferment ce résidu seront elles-mêmes tantôt neutres, tantôt acides. Nous pouvons donc établir qu'aux acides de ce groupe correspondent trois classes d'amides :

1° Des diamides primaires, secondaires et tertiaires ;

2° Des monamines primaires, secondaires et tertiaires acides ;

$$C^2H^5AzO^2 + HCl = C^2H^5AzO^2,HCl$$

GLYCOCOLLE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. CHLORHYDRATE DE GLYCOCOLLE.

2° Les sels d'argent de ces amides, traités par le chlorure d'un radical acide fournissent du chlorure d'argent et une amide secondaire, celle-ci résulte de la substitution du radical acide à un second atome d'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ Ag\end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix}C^7H^5O \\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \\ C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\} Az$$

GLYCOLLAMIDATE D'ARGENT. CHLORURE DE BENZOÏLE. CHLORURE D'ARGENT. ACIDE HYPPURIQUE.

Tous les composés animaux qui donnent du glycocolle, lorsqu'on les hydrate, ont une constitution analogue à celle de l'acide hyppurique.

3° Les amides de cette classe ne se transforment jamais en sels alcalins de l'acide qui leur correspond et en ammoniaque, sous l'influence des alcalis; cela tient à ce qu'une telle réaction donnerait naissance à un sel bi-métallique comme l'indique l'équation suivante :

$$C^2H^5AzO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} O\right) = C^2H^2K^2O^3 + H^2O + AzH^3$$

GLYCOCOLLE. POTASSE. GLYCOLLATE DIPOTASSIQUE. EAU. AMMONIAQUE.

Ce qui est impossible, les acides d'où ces amides dérivent étant seulement monobasiques.

4° Soumises à l'action de l'acide azoteux, ces amides donnent un dégagement d'azote, de l'eau est mise en liberté et l'acide auquel l'amide correspond devient libre.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix}AzO \\ H\end{matrix}\right\} O$$

GLYCOCOLLE. ACIDE AZOTEUX.

$$= \left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Az \\ Az\end{matrix}\right\}$$

ACIDE GLYCOLLIQUE. EAU. AZOTE.

5° L'action des agents de déshydratation n'a point été examinée. Par analogie on pourrait supposer ces corps capables de perdre une molécule d'eau et de se transformer en une ammoniaque simple dans laquelle H^2 seraient remplacés par un radical acide biatomique. De tels corps existent en effet dans les autres séries et portent le nom d'imides.

Monamides acides secondaires et tertiaires. — Ces corps ont été peu étudiés, on sait seulement par les recherches de M. Heintz qu'ils se produisent en même temps que les monamides primaires, lorsqu'on prépare celles-ci par le premier procédé que nous avons indiqué. Ces amides contiennent naturellement un nombre d'atomes d'hydrogène basique égal au nombre de résidus introduits dans la molécule; les amides secondaires sont donc bibasiques et les amides tertiaires tribasiques.

Le mode de formation de ces composés est exprimé par les équations suivantes :

$$2(C^2H^3ClO^2) + 3AzH^3 = 2(AzH^4Cl) + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

ACIDE CHLORACÉTIQUE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE D'AMMONIUM. — ACIDE DIGLYCOLLAMIDIQUE.

$$3C^2H^3ClO^2 + 4AzH^3 = 3AzH^4Cl + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right]' \end{matrix}\right\} Az$$

ACIDE CHLORACÉTIQUE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE AMMONIQUE. — ACIDE TRIGLYCOLLAMIDIQUE.

Nomenclature et énumération des composés connus de ce groupe. — Jusqu'à ces derniers temps, aucune nomenclature sérieuse n'avait été tentée pour ces corps; tout au plus avait-on proposé de faire leur nom en ajoutant la désinence,amique,aux noms des acides monoatomiques de la même série. C'est d'après ce principe que le glycocolle $C^2H^5AzO^2$, a été appelé acide acétamique; le composé analogue de la série benzoïque, acide benzamique, etc.

Il est clair que cette nomenclature ne saurait être adoptée, car elle rapproche ces composés des acides monoatomiques, tandis qu'ils appartiennent en réalité au groupe des acides diatomiques. Récemment M. Heintz a proposé de dénommer ces corps en ajoutant la désinence, amidique, au nom de l'acide diatomique dont ils renferment les éléments. En faisant précéder ce nom par les particules *mono*, *di* ou *tri* on indique de plus si l'amide est du premier, du second ou du troisième degré, la particule *mono* peut se supprimer.

D'après ces règles, les trois amides acides dérivées de l'acide glycollique se nomment : acide glycollamidique, acide diglycollamidique, acide triglycollamidique;

L'amide acide dérivée de l'acide lactique : acide lactamidique, etc.

C'est à cette nomenclature que nous nous en tiendrons.

Les corps actuellement connus de ce groupe sont les suivants :

1° Dans la série des acides $\mathrm{C^nH^{2n}O^3}$;

		SYNONYMIE.
L'acide glycollamidique. . .	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}$	GLYCOCOLLE, SUCRE DE GÉLATINE, ACIDE ACÉTAMIQUE.
L'acide diglycollamidique. .	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}$	
L'acide triglycollamidique.	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^2O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\end{array}\right\}\mathrm{Az}$	
L'acide lactamidique. . . .	$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^3H^4O''}\\ \mathrm{H^+}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}$	ALANINE.

5° L'action des agents de déshydratation n'a point été examinée. Par analogie on pourrait supposer ces corps capables de perdre une molécule d'eau et de se transformer en une ammoniaque simple dans laquelle H^2 seraient remplacés par un radical acide biatomique. De tels corps existent en effet dans les autres séries et portent le nom d'imides.

Monamides acides secondaires et tertiaires. — Ces corps ont été peu étudiés, on sait seulement par les recherches de M. Heintz qu'ils se produisent en même temps que les monamides primaires, lorsqu'on prépare celles-ci par le premier procédé que nous avons indiqué. Ces amides contiennent naturellement un nombre d'atomes d'hydrogène basique égal au nombre de résidus introduits dans la molécule; les amides secondaires sont donc bibasiques et les amides tertiaires tribasiques.

Le mode de formation de ces composés est exprimé par les équations suivantes :

$$2(C^2H^3ClO^2) + 3AzH^3 = 2(AzH^4Cl) + \left.\begin{array}{l} \left[\left.\begin{array}{r} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{array}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{array}{r} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{array}\right\} O\right]' \\ \quad\quad H \end{array}\right\} Az$$

ACIDE CHLORACÉTIQUE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE D'AMMONIUM. — ACIDE DIGLYCOLLAMIDIQUE.

$$3C^2H^3ClO^2 + 4AzH^3 = 3AzH^4Cl + \left.\begin{array}{l} \left[\left.\begin{array}{r} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{array}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{array}{r} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{array}\right\} O\right]' \\ \left[\left.\begin{array}{r} C^2H^2O'' \\ H^+ \end{array}\right\} O\right]' \end{array}\right\} Az$$

ACIDE CHLORACÉTIQUE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE AMMONIQUE. — ACIDE TRIGLYCOLLAMIDIQUE.

NOMENCLATURE ET ÉNUMÉRATION DES COMPOSÉS CONNUS DE CE GROUPE. — Jusqu'à ces derniers temps, aucune nomenclature sérieuse n'avait été tentée pour ces corps; tout au plus avait-on proposé de faire leur nom en ajoutant la désinence, amique, aux noms des acides monoatomiques de la même série. C'est d'après ce principe que le glycocolle $C^2H^5AzO^2$, a été appelé acide acétamique; le composé analogue de la série benzoïque, acide benzamique, etc.

Il peut aussi se substituer à deux H dans le type ammoniaque simple; de là des diamides primaires, secondaires et tertiaires et des monamides renfermant un radical diatomique. Ces dernières ont reçu le nom d'imides.

En second lieu, un acide diatomique et bibasique peut, en perdant HΘ, donner naissance à un résidu monoatomique, lequel, substitué à H, à H^2 ou à H^3 dans le type ammoniaque simple, donnera des monamides primaires, secondaires et tertiaires.

Monamides. — Dans les acides bibasiques les deux atomes d'hydrogène typique sont tous deux fortement basiques. Quel que soit celui de ces atomes qui est éliminé dans le groupe HΘ, celui qui reste a donc toujours des propriétés basiques. Par conséquent le résidu monoatomique est toujours identique à lui-même, et sa substitution à l'hydrogène de l'ammoniaque ne peut donner naissance qu'à une seule série d'amides, au lieu de produire deux séries d'amides isomères, comme nous avons vu que c'est le cas avec les acides diatomiques et monobasiques.

On ne connaît encore que les amides primaires de cet ordre.

Préparation. — *Premier procédé.* — On obtient ces amides en distillant avec précaution un sel ammoniacal acide :

$$\left.\begin{matrix} C^2\Theta^{2\prime\prime} \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta^2 = H^2\Theta + \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2\Theta^{2\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

OXALATE ACIDE D'AMMONIUM. — EAU. — ACIDE OXAMIQUE.

Deuxième procédé. — On les obtient encore en décomposant les diamides par une quantité d'alcali inférieure de moitié à celle qui serait nécessaire pour en amener la décomposition complète :

$$\left.\begin{matrix} C^2\Theta^{2\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^2\Theta^{2\prime\prime} \\ K \end{matrix}\right\} \Theta\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

OXAMIDE. — POTASSE. — AMMONIAQUE. — OXAMATE DE POTASSE.

Troisième procédé. — On fait bouillir une imide avec de l'eau :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4\Theta^{2\prime\prime} \\ Ag \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^4H^4\Theta^{2\prime\prime} \\ Ag \end{matrix}\right\} \Theta\right)' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

SUCCINIMIDE ARGENTIQUE. — EAU. — SUCCINAMATE D'ARGENT.

PROPRIÉTÉS. — 1° Les monamides de cette classe fonctionnent toutes comme des acides monoatomiques.

2° Comme elles ne diffèrent d'un sel ammoniacal acide que par les éléments d'une molécule d'eau, elles peuvent, sous les influences hydratantes, se transformer en ce sel ammoniacal acide :

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime} \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime} \\ (AzH^4) \\ H\end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE OXAMIQUE. — EAU. — OXALATE ACIDE D'AMMONIUM.

Lorsque les agents d'hydratation dont on fait usage sont un acide ou un alcali, au lieu d'un sel acide d'ammoniaque, on obtient les produits de sa décomposition par l'agent employé.

3° Les agents de déshydratation, comme l'acide phosphorique anhydre, font perdre de l'eau à ces corps et les transforment en imides :

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H\end{matrix}\right\} Az$$

ACIDE SUCCINAMIQUE. — EAU. — SUCCINIMIDE.

4° L'acide azoteux détermine dans la solution de ces amides un dégagement d'azote, une molécule d'eau s'élimine et il se produit l'acide dont l'amide renferme les éléments :

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime} \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix}AzO \\ H\end{matrix}\right\} O$$

ACIDE OXAMIQUE. — ACIDE AZOTEUX.

$$= \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Az \\ Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime} \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

EAU. — AZOTE. — ACIDE OXALIQUE.

NOMENCLATURE. — On dénomme ces corps en remplaçant la terminaison du nom de l'acide dont ils dérivent par la désinence *amique*. Ainsi l'on dit : acide oxamique, acide succinamique, etc.

Diamides. — On n'a préparé jusqu'à ce jour que des diami[des] primaires.

Préparation. — *Premier procédé.* — On soumet à une distillat[ion] ménagée un sel neutre d'ammonium :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (AzH^4)^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

OXALATE NEUTRE D'AMMONIUM. — EAU. — OXAMIDE.

Deuxième procédé. — On traite un éther neutre par l'ammonia[que] aqueuse, il se produit une diamide et un alcool :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right) = \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

SUCCINATE DIÉTHYLIQUE. — AMMONIAQUE. — SUCCINAMIDE. — ALCOOL.

Troisième procédé. — On fait agir un chlorure de radical a[cide] sur le gaz ammoniac sec :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + 4\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

CHLORURE D'UN RADICAL D'ACIDE DIATOMIQUE. — AMMONIAQUE. — CHLORURE AMMONIQUE. — DIAMIDE.

Ces trois procédés sont identiques aux trois premiers que n[ous] avons indiqués à l'occasion des monamides primaires dérivées [des] acides monoatomiques.

Quatrième procédé. — Par l'action de l'ammoniaque sur [les] imides :

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

IMIDE. — AMMONIAQUE. — DIAMIDE.

Propriétés. — 1° Ces [di]amides peuvent absorber de l'eau e[t se] transformer en sels neutres d'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (AzH^4)^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

OXAMIDE. — EAU. — OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

Si l'on se sert d'un acide ou d'un alcali comme moyen d'hydratation, on obtient les produits de décomposition du sel ammoniacal par ces agents.

2° Traités par une quantité de base moitié moindre que celle qui serait nécessaire à leur décomposition complète, ces corps donnent de l'ammoniaque et le sel alcalin d'une amide acide :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\K\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

OXAMIDE. POTASSE. OXAMATE DE POTASSE. AMMONIAQUE.

3° Il est probable que sous l'influence des moyens de déshydratation, ces amides perdraient deux molécules d'eau et se transformeraient en nitryles identiques ou isomères avec les éthers cyanhydriques des glycols inférieurs de deux termes dans la série. En effet, nous avons vu que lorsqu'on fait agir un alcali sur les dicyanhydrines des glycols, on obtient des acides diatomiques et bibasiques appartenant à des séries supérieures de deux termes à celles des glycols dont on a employé les dicyanhydrines. Toutefois la déshydratation directe des diamides n'a point encore été faite.

4° Chauffées seules, les diamides perdent de l'ammoniaque et se transforment en imides :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}Az$$

SUCCINAMIDE. AMMONIAQUE. SUCCINIMIDE.

5° L'acide azoteux régénère l'acide d'où dérive l'amide, en même temps qu'il se produit de l'eau et de l'azote :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

SUCCINAMIDE. ACIDE AZOTEUX.

$$= \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

ACIDE SUCCINIQUE. AZOTE. EAU.

Imides. — PRÉPARATION. — *Premier procédé.* — On obtient les imides en décomposant les diamides par la chaleur (voir plus haut.)

Deuxième procédé. — On les obtient encore en déshydratant les amides acides :

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\\H^2\end{matrix}\right\}Az = H^2\Theta + \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$$

AMIDE ACIDE. EAU. IMIDE.

Troisième procédé. — On peut aussi préparer les imides en faisant agir l'ammoniaque sur un acide diatomique et bibasique anhydre :

$$C^4H^4\Theta^2.\Theta + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^{2\,\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}Az + H^2\Theta$$

ANHYDRIDE SUCCINIQUE. AMMONIAQUE. SUCCINIMIDE. EAU.

Propriétés. — 1° Les imides fonctionnent toujours comme acides monobasiques ;

2° Sous l'influence des agents d'hydratation, les imides donnent les mêmes produits que les amides acides. Mais ils absorbent pour cela une quantité d'eau qui est la moitié plus considérable :

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}R''\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

AMIDE ACIDE. EAU. SEL ACIDE D'AMMONIUM.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az + 2H^2\Theta = \left.\begin{matrix}R''\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

IMIDE. EAU. SEL ACIDE D'AMMONIUM.

3° Probablement les imides pourraient, dans des conditions convenables, absorber l'ammoniaque et se transformer en diamides :

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az + AzH^3 = \left.\begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

IMIDE. AMMONIAQUE. DIAMIDE (*).

(*) Les imides dérivent des amides acides par élimination d'eau comme les nitryles dérivent par élimination d'eau des amides neutres. Or les nitryles fixent l'hydrogène naissant en donnant des ammoniaques composées. On pouvait supposer par analogie que l'hydrogène naissant se fixerait aussi sur les imides. Mais M. Oppenheim et moi nous sommes assurés que ce phénomène ne se produit pas.

Diamides renfermant des radicaux alcooliques. — Lorsque, dans la préparation des diamides, on substitue une ammoniaque composée à l'ammoniaque ordinaire, on obtient des amides qui renferment des radicaux d'alcools :

$$\underset{\text{OXALATE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + 2\underset{\text{ÉTHYLAMINE.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{DIÉTHYL-OXAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + 2\underset{\text{ALCOOL.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

De même en substituant les monamines primaires à l'ammoniaque dans la préparation des monamides acides, on obtient des monamides acides qui renferment des radicaux alcooliques :

$$\underset{\text{SEL ACIDE D'ÉTHYL-AMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}R''\\(C^2H^5)H^3Az\\H\end{matrix}\right\}O^2} - \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{MONAMIDE ACIDE MONOÉTHYLIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

On obtient des corps de même composition que ces derniers, mais neutres, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur un éther dialcoolique :

$$\underset{\text{OXALATE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{AzH^3} = \underset{\text{OXAMÉTHANE.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Ces derniers corps se décomposent sous l'influence des alcalis en sels alcalins, ammoniaque et alcool :

$$\underset{\text{OXAMÉTHANE.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + 2\underset{\text{POTASSE.}}{\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{OXALATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

Leurs isomères, au contraire, obtenus à l'aide des ammoniaques composées, donnent par l'action des alcalis une ammoniaque composée de l'eau et un sel alcalin :

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

MONAMIDE ACIDE MONOÉTHYLIQUE. — POTASSE.

$$= \left.\begin{matrix}R''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

SEL DE POTASSE NEUTRE. — EAU. — ÉTHYLAMINE.

Les formules rationnelles que nous avons employées pour représenter ces isomères rendent bien compte de leur différence de propriétés. Elles montrent, en effet, que dans les uns, le radical alcoolique est substitué à l'hydrogène typique du résidu acide, $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, qui par suite est ramené à l'état de neutralité, tandis que dans les autres, ce radical d'alcool est substitué à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque.

Ceux de ces corps qui renferment le radical éthyle substitué à l'hydrogène typique du résidu acide ont reçu le nom d'*améthanes*.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX

Les acides triatomiques peuvent, par élimination successive de $H\Theta$, donner naissance à des résidus mono, bi ou triatomiques. Ces résidus se substituant dans les types simples et condensés :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

donneraient des monamides, des diamides et des triamides primaires, secondaires et tertiaires. On peut déduire d'un raisonnement analogue que les acides tétratomiques pourraient produire des monamides, des diamides, des triamides et des tétramides ; les acides pentatomiques des monamides, des diamides, des triamides, des tétramides et des pentamides... etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité égale à leur atomicité, les divers résidus ne pouvant présenter aucun cas d'isomérie, aucun phénomène de ce genre ne s'observe dans les amides dont ils font partie. La basicité d'un résidu quelconque est alors égale à la basicité de l'acide dont il dérive, diminuée du nombre de groupes $H\Theta$ éliminés. Il en résulte que l'amide la plus condensée, celle qui renferme le radical de l'acide est neutre ; tandis que les autres sont acides et présentent des basicités égales à celles des résidus qui servent à les constituer. On voit d'après cela que l'amide la plus condensée, étant neutre, celle dont la condensation est inférieure d'un degré est monobasique, celle dont la condensation est inférieure de deux degrés, bibasique... etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité inférieure à leur atomicité, à l'exception du radical qui ne contient plus d'hydrogène typique, chaque résidu peut résulter de l'élimination d'un groupe $H\Theta$ renfermant un hydrogène positif ou d'un groupe $H\Theta$ renfermant un hydrogène négatif. Les résidus présentent donc alors des cas d'isomérie qui naturellement se retrouvent aussi dans les amides qui en dérivent.

Prenons pour exemple : 1° le cas d'un acide triatomique et monobasique ; 2° le cas d'un acide triatomique et bibasique. Représentons un acide triatomique et monobasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^- H^- \end{matrix}\right\}\Theta^3\Big)$. On pourra obtenir les résidus suivants : $\alpha \left(\begin{matrix} R''' \\ H^- H^- \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'$ monoatomique et neutre, qui fournira des amides neutres ; $\beta\left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^- \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'$ monoatomique et monobasique, qui fournira des amides acides et monobasiques ; $\gamma\left(\begin{matrix} R''' \\ H^- \end{matrix}\right\}\Theta\Big)''$

diatomique et neutre qui donnera des diamides neutres; $\delta\left(\begin{matrix}R''\\H+\end{matrix}\Big\}\Theta\right)''$ diatomique et monobasique qui donnera des diamides monobasiques; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des triamides neutres.

Représentons de même un acide triatomique et bibasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} & R''' \\ H^{+} & H^{+} \\ & H^{-}\end{matrix}\Bigg\}\Theta^{3}\right)$. Nous verrons que cet acide fournira les résidus suivants : $\alpha\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+} H^{+}\end{matrix}\Big\}\Theta^{2}\right)'$ monoatomique, comme radical, et diatomique, comme acide, qui pourra produire des monamides acides bibasiques ; $\beta\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+} \\ H^{-}\end{matrix}\Bigg\}\Theta^{2}\right)'$ monoatomique comme radical, et monobasique, comme acide, qui pourra donner naissance à des monamides acides monobasiques ; $\gamma\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+}\end{matrix}\Big\}\Theta\right)'$ diatomique, comme radical, et monobasique, comme acide, qui donnera des diamides monobasiques; $\delta\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{-}\end{matrix}\Big\}\Theta\right)''$ diatomique et neutre, qui fournira des diamides neutres ; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des triamides neutres.

En représentant par des formules générales les acides tétra, penta, hexatomiques, et épuisant sur ces formules toutes les combinaisons que l'on peut obtenir par élimination de $H\Theta$, on trouve aisément toutes les amides isomères ou non auxquelles ils peuvent donner naissance.

Toutefois, il faut bien avouer que nous sommes ici dans la théorie. On connaît, en effet, très-peu d'amides dérivées d'acides d'une atomicité supérieure à deux.

Celles qui sont connues sont :

1° La malo-diamide neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^{4}H^{3}\Theta^{2'''} \\ H^{-}\end{matrix}\Big\}\Theta\right)'' \\ H^{2} \\ H^{2}\end{matrix}\right\}Az^{2}$$

2° La malo-diamide acide connue sous le nom d'asparagine et qui s'extrait de certains végétaux étiolés :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^4H^3O^{2'''}\\ H^+\end{array}\right\}O\right)''\\ H^2\\ H^2\end{array}\right\}Az^2$$

3° La monamide malique acide monobasique (acide aspartique), obtenue par l'action des bases sur l'asparagine, ou par l'hydratation de la fumarimide au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^4H^3O^{2'''}\\ H^-H^+\end{array}\right\}O\right)'\\ H\\ H\end{array}\right\}Az$$

4° L'acide tartramique, ou monamide tartrique acide et monobasique :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^4H^2O^{2iv}\\ H^{-2}\\ H^+\end{array}\right\}O^3\right)'\\ H\\ H\end{array}\right\}Az$$

5° La tartramide ou diamide tartrique neutre :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^4H^2O^{2iv}\\ H^{-2}\end{array}\right\}O^2\right)''\\ H^2\\ H^2\end{array}\right\}Az^2$$

6° L'acide phényl-citrobiamique, ou di-phényl-diamide citrique acide monobasique :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4O^{3iv}\\ H^-H^+\end{array}\right\}O^2\right)''\\ (C^6H^5)^2\\ H^2\end{array}\right\}Az^2$$

7° La phényl-citramide, ou phényl-triamide citrique neutre :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4O^{3\,iv}\\ H^-\end{array}\right\}O\right)'''\\ (C^6H^5)^3\\ H^3\end{array}\right\}Az^3$$

8° La citro-triamide neutre :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4O^{3\,iv}\\ H^-\end{array}\right\}O\right)'''\\ H^3\\ H^3\end{array}\right\}Az^3$$

On connaît en outre deux imides citriques :

La monimide phénylique, qui est monobasique et a reçu le nom d'acide phényl-citramique :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4O^3\\ H^-H^+\end{array}\right\}O^2\right)''\\ C^6H^5\end{array}\right\}Az$$

La diimide phénylique neutre, ou phénylcitrimide :

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4O^3\\ H^-\end{array}\right\}O\right)'''\\ (C^6H^5)^2\\ H\end{array}\right\}Az^2$$

On connaît enfin plusieurs amides d'acides polyatomiques tels que les acides méconique, coménique, etc. Mais comme l'atomicité de ces acides n'est point encore sûrement établie, on ne peut pour le moment donner une formule rationnelle, satisfaisante à ces corps.

PHÉNOLS

On donne le nom de phénols à des corps qui ont la même composition que les alcools de la série aromatique ou des séries moins hydrogénées, mais qui diffèrent nettement de ces derniers par leurs propriétés. Il existe des phénols d'atomicité diverse.

Formation des phénols. — Le phénol ordinaire C^6H^6O est le seul

qui ait été produit synthétiquement. On peut, en effet l'obtenir par la réaction de l'acide azoteux sur l'aniline :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ANILINE (PHÉNYLAMINE.) — ACIDE AZOTEUX. — AZOTE. — EAU. — PHÉNOL.

Tous les autres sont des produits pyrogénés dérivés d'autres composés organiques suivant une loi plus ou moins régulière, ou résultent du dédoublement de certains principes naturels.

$$C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^6O^3$$

ACIDE GALLIQUE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — PHÉNOL PYROGALLIQUE.

$$C^{20}H^{22}O^{10} + 2H^2O = C^4H^{10}O^4 + 2CO^2 + 2C^7H^8O^2$$

ÉRYTHRINE. — EAU. — ÉRYTHRYTE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — ORCINE (PHÉNOL TÉTRATOMIQUE).

Propriétés. — Le phénol ordinaire C^6H^6O étant le seul bien étudié, c'est à lui que se rapportent les propriétés que nous allons énumérer ; il est probable d'ailleurs que ces propriétés sont également applicables aux autres phénols.

1° Le phénol échange un atome d'hydrogène contre un métal alcalin par double décomposition, en présence des bases, c'est-à-dire à la manière des acides. Toutefois, les composés ainsi obtenus sont peu stables, une simple distillation avec de l'eau les dédouble en phénol et base libre.

2° La combinaison ammoniacale du phénol peut, en se déshydratant, se transformer en un alcaloïde, l'aniline, dont les propriétés basiques sont très-prononcées, mais moins cependant que celles des vrais alcaloïdes alcooliques.

3° En faisant réagir les éthers iodhydriques sur le phénate de potasse on obtient de vrais éthers mixtes, qui renferment le radical du phénol et le radical d'un alcool.

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\right\}$$

PHÉNATE DE POTASSE. — IODURE D'ÉTHYLE. — PHÉNATE D'ÉTHYLE. — IODURE DE POTASSIUM.

Les mêmes corps peuvent être formés d'une autre manière : l'acide salicylique $C^7H^6O^3$ se décompose, sous l'influence de la baryte,

Le vératrol $C^8H^{10}O^2$, que l'on prépare en distillant un acide contenu dans des plantes du genre vératrum (acide vératrique).

3° Phénols triatomiques. — Le phénol pyrogallique ou pyrogallol, obtenu par la distillation sèche de l'acide gallique, la franguline, la phloro-glucine, tous corps dont la formule est $C^6H^6O^3$.

Le phénol alizarique ou alizarine $C^{10}H^6O^3$, principe colorant de la garance (*Rubia tinctorum*).

Peut-être faut-il ajouter à cette liste l'hématine, principe colorant du bois de campêche, dont la formule $C^{16}H^{14}O^6$ serait celle d'un phénol hexatomique, et l'œnoline, principe colorant du vin, dont la composition correspond à la formule $C^{10}H^{10}O^5$, d'un phénol pentatomique.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ.

Nous avons vu que ce qui constitue l'atomicité d'une molécule, c'est le nombre qu'elle contient d'atomes d'hydrogène typique, c'est-à-dire, d'hydrogène facilement remplaçable par d'autres radicaux, tandis que la basicité exprime le nombre d'atomes d'hydrogène auxquels peuvent se substituer les métaux alcalins par voie de double décomposition au moyen des bases.

M. Kekulé a cherché à expliquer à quoi tiennent les propriétés de l'hydrogène typique et de l'hydrogène basique. Voici sa théorie, à laquelle nous nous rattachons :

Dans les carbures d'hydrogène, tout l'hydrogène est uni directement au carbone, mais il se peut qu'un atome d'hydrogène soit éliminé et qu'un atome d'oxygène prenne sa place, seulement comme l'oxygène est biatomique, il ne se trouve point saturé après s'être uni au carbone par une de ses affinités et par l'autre il se combine à un atome d'hydrogène.

La figure ci-jointe (H, C, O, H) représente la molécule oxygénée ainsi formée. On voit qu'elle renferme trois atomes d'hydrogène directement unis au carbone, et un quatrième atome d'hydrogène qui n'est uni au carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Ce

dernier est de l'hydrogène typique; l'oxygène qui sert de lien entre une molécule de carbone et une molécule d'hydrogène a été improprement appelé oxygène d'addition, nous conserverons ce nom faute de trouver mieux. On voit que si l'hypothèse de M. Kekulé est exacte chaque atome d'oxygène d'addition doit rendre typique un atome d'hydrogène, de manière que l'atomicité d'une molécule soit toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène d'addition qu'elle contient.

L'hydrogène rendu typique par le mécanisme que nous venons d'indiquer est de l'hydrogène alcoolique et les corps dont il fait partie sont des alcools. Ainsi les figures suivantes représentent la composition du propyl-alcool et du propyl-glycol.

H — Θ
C — {H
H{ — C $= C^3H^8\Theta$
C — {H

PROPYL-ALCOOL.

H — Θ
C — {H
H{ — C $= C^3H^8\Theta^2$
C — {H
H — Θ

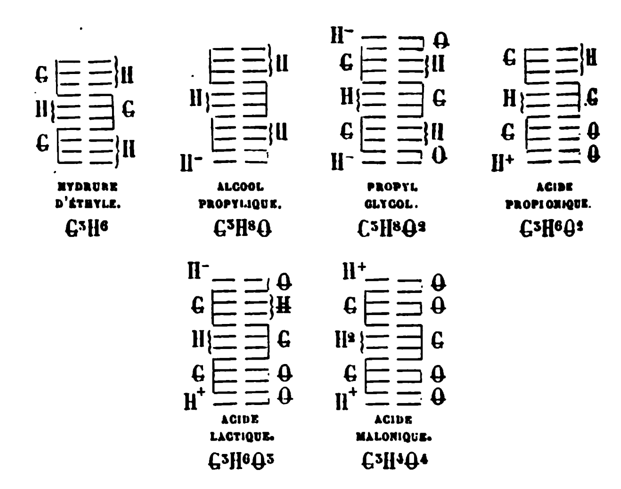
PROPYL-GLYCOL.

Pour que l'hydrogène typique devienne basique, il faut que dans son voisinage le plus prochain un second atome d'oxygène vienne se substituer à deux atomes d'hydrogène. On conçoit d'après cela, que si dans un alcool polyatomique la substitution se fait seulement dans le voisinage d'un hydrogène typique et non dans le voisinage des autres, celui-là seul devient basique dans le voisinage duquel la substitution a eu lieu. Il en résulte que pour transformer tous les hydrogènes typiques en hydrogènes basiques il faut introduire autant d'atomes d'oxygène de substitution qu'il y a d'atomes d'oxygène d'addition.

Si l'on introduit une quantité mineure d'oxygène de substitution dans la molécule, le nombre d'hydrogènes devenus basiques, sera toujours égal au nombre d'atomes d'oxygène substitués. Ceci explique pourquoi un alcool polyatomique peut donner naissance à plusieurs acides, tous de même atomicité que lui, mais d'une basicité variable avec la quantité d'oxygène substitué qu'ils renferment.

Les figures suivantes représentent la constitution de l'hydrure de propyle, de l'alcool propylique, du propylglycol, de l'acide propionique, de l'acide lactique et de l'acide malonique. L'hydrogène

basique y est marqué du signe + et l'hydrogène seulement typique du signe —. Nous n'avons pas placé dans ce tableau la glycérine et ses dérivés acides, parce que les corps d'une atomicité supérieure à deux ne peuvent plus être représentés par des figures planes.



On y voit que l'acide lactique doit être monobasique quoique diatomique, tandis que l'acide malonique est diatomique et bibasique.

On y voit aussi que selon que l'on enlève à l'acide lactique le groupe H^+O ou le groupe H^-O, on donne naissance à des résidus monoatomiques neutres ou acides.

$$= \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^- \end{matrix}\right\} O \qquad = \left(\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right)$$

RÉSIDU MONOATOMIQUE NEUTRE DE L'ACIDE LACTIQUE.

RÉSIDU MONOATOMIQUE ET MONOBASIQUE DE L'ACIDE LACTIQUE.

L'hypothèse de M. Kekulé se vérifie dans tous les cas observés à l'exception d'un seul, celui de l'acide carbonique.

L'acide carbonique n'existe pas, mais il existe des carbonates

étalliques, il est donc certain que si cet acide existait, il serait ısique. D'ailleurs, on connaît l'acide sulfo-carbonique $\left.\begin{matrix}CS''\\H^2\end{matrix}\right\} S^2$ est bibasique, ce qui revient au même. Or, l'acide carbonique . être considéré comme le premier terme de la série à laquelle artient l'acide lactique; il semble donc qu'il devrait être seulent monoatomique comme ses homologues, puisque, comme eux, enferme un seul atome d'oxygène de substitution.

'ourtant l'anomalie de l'acide carbonique est facile à expliquer ı'infirme en rien les idées de M. Kekulé. L'hydrure de méthyle nt $CH^4 = C \begin{matrix}\equiv\\\equiv\end{matrix}\Big\} H$, l'alcool méthylique sera

$$C\begin{matrix}HO\\H\\H\\H\end{matrix} = \begin{matrix}H^- \equiv O\\C \equiv \Big\} H\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\} O$$

le glycol méthylénique,

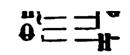
$$\begin{matrix}{}^-H\ O\\C\ \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\\{}^-H\ O\end{matrix} = \begin{matrix}H^- \equiv O\\C \equiv \Big\} H\\H^- \equiv O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

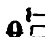
Il est bien évident que le méthyl-glycol ne contenant que deux mes d'hydrogène non typique ne pourra pas en échanger 4 con- O^2, mais seulement 2 contre O. Représentons graphiquement te substitution, nous aurons la figure

$$\begin{matrix}H^+ \equiv O\\C \equiv O\\H^+ \equiv O\end{matrix}$$

Comme on le voit par cette figure, la molécule du méthylglycol ne ıferme que deux atomes d'hydrogène non typique; la substitution l'oxygène à ces deux atomes, fournit conséquemment une moule dont les deux hydrogènes typiques ont chacun un atome ıxygène de substitution dans leur voisinage et par suite sont siques. Le même fait ne saurait se produire avec un alcool qui ıfermerait plus d'un atome de carbone, et par suite, plus de deux ımes d'hydrogène non typique. Alors, en effet, un des groupes HO







GLYCOL ORDINAIRE.

Le groupe HΘ, qui renferme l'hydrogèn
touche à l'atome d'oxygène substitué, tand
renferme l'hydrogène β, en est fort éloign

ALDÉHYDES

On donne le nom d'aldéhydes à des cor
entre les alcools dont ils dérivent par élin
les acides dont ils diffèrent par de l'oxygè
moins.

Pour bien concevoir la formation des ald
peler que les alcools ont la propriété de
auquel peut se substituer une quantité équ
substitution s'accomplit en deux phases di
se déshydrogène, puis il s'oxyde. Le prod
drogéné et non encore oxydé est une ald
cela, que les alcools monoatomiques qui ne
seule fois H^2 contre Θ, doivent donner nais

et un atome d'oxygène de moins que les acides auxquels elles correspondent :

C^2H^6O	C^2H^4O	$C^2H^4O^2$
ALCOOL.	ALDÉHYDE.	ACIDE ACÉTIQUE.
C^7H^8O	C^7H^6O	$C^7H^6O^2$
BENZYL-ALCOOL.	BENZYL-ALDÉHYDE.	ACIDE BENZOÏQUE.

Préparation. — *Premier procédé.* — On prépare les aldéhydes par l'oxydation des alcools; de l'hydrogène se sépare et une aldéhyde prend naissance :

$$2C^5H^{12}O + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2C^5H^{10}O + 2H^2O$$

ALCOOL AMYLIQUE.	OXYGÈNE.	ALDÉHYDE VALÉRIQUE.	EAU.

Deuxième procédé. — Les aldéhydes peuvent également se produire lorsqu'on fait agir le chlore sur un alcool étendu; mais comme le même résultat ne se réalise pas avec les alcools absolus, et que, d'ailleurs, cette formation d'aldéhyde par le chlore est toujours accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide, on doit admettre que le chlore dans cette circonstance, agit uniquement comme agent d'oxydation.

Troisième procédé. — On peut obtenir ces corps en distillant un mélange intime de formiate de chaux, et du sel de chaux de l'acide correspondant à l'aldéhyde que l'on veut préparer :

$$(C^7H^5O^2)^2Ca'' + (CHO^2)^2Ca'' = 2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2\right) + 2C^7H^6O$$

BENZOATE DE CHAUX.	FORMIATE DE CHAUX.	CARBONATE CALCIQUE.	ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

Quatrième procédé. — On fait agir l'hydrure de cuivre sur le chlorure d'un radical acide :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + Cu^2H^2 = Cu^2Cl^2 + C^7H^6O$$

CHLORURE DE BENZOÏLE.	HYDRURE DE CUIVRE.	PROTOCHLORURE DE CUIVRE.	ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

Ce procédé, dont la découverte est due à M. Chiozza, donne, d'ailleurs, fort peu de produit, attendu que la plus grande partie de l'hydrure de cuivre se décompose sans prendre part à la réaction :

Cinquième procédé. — M. Lippemann a préparé l'aldéhyde ben-

zoïque en traitant le chlorure de benzoïle par l'hydrogène naissant, qui se développe lorsqu'on fait agir de l'acide chlorhydrique gazeux très-sec sur l'amalgame de sodium.

Sixième procédé. — On prépare un cyanure de radical acide en faisant agir le chlorure du même radical sur le cyanure de potassium, ou mieux sur le cyanure d'argent sec. L'hydrogène naissant, en réagissant sur ce cyanure d'acide, donne de l'acide cyanhydrique et une aldéhyde :

$$C^7H^5OCl + AgCy = AgCl + C^7H^5OCy$$

Chlorure de benzoïle.	Cyanure d'argent.	Chlorure d'argent.	Cyanure de benzoïle.

$$C^7H^5OCy + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\} + 2C^7H^4O$$

Cyanure de benzoïle.	Hydrogène.	Acide cyanhydrique.	Aldéhyde benzoïque.

Septième procédé. — Outre ces procédés, qui sont généraux, on peut préparer certaines aldéhydes par le dédoublement de principes naturels. Ainsi l'amygdaline, glucoside contenu dans les amandes amères, peut donner naissance à de l'aldéhyde benzoïque en se saponifiant sous l'influence des acides étendus ou de l'émulsine, ferment contenu dans les mêmes amandes :

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CHAz + 2C^6H^{12}O^6$$

Amygdaline.	Eau.	Aldéhyde benzoïque.	Acide cyanhydrique.	Glucose.

Huitième procédé. — Les essences contenues dans les graines de certaines plantes renferment quelquefois des aldéhydes toutes formées. Ainsi l'essence de cumin contient l'aldéhyde cuminique $C^{10}H^{12}O$.

Neuvième procédé. — La déshydratation d'alcools polyatomiques peut quelquefois donner naissance à des aldéhydes qui correspondent à des alcools monoatomiques non saturés ; du moins on connaît un fait de ce genre. La glycérine ordinaire, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, donne naissance à de l'aldéhyde acrylique (acroléine) :

$$C^6H^8O^3 = 2H^2O + C^6H^4O$$

Glycérine.	Eau.	Aldéhyde acrylique.

Propriétés. — Les aldéhydes, à quelque série qu'elles appartiennent, ont des propriétés qui leur sont communes à toutes. Mais il

est aussi des propriétés qui distinguent les diverses séries. Nous étudierons d'abord les propriétés communes, puis les propriétés distinctives.

Propriétés communes a toutes les aldéhydes. — 1° Les aldéhydes peuvent, sous les influences oxydantes les plus légères, et quelquefois même par le simple fait de leur exposition à l'air, absorber un atome d'oxygène et se transformer en acides monoatomiques :

$$2C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2C^4H^{10}O^2$$

ALDÉHYDE VALÉRIQUE. — OXYGÈNE. — ACIDE VALÉRIQUE.

Cette propriété en fait de puissants réducteurs.

2° La potasse en fusion transforme les aldéhydes en sels de potasse des acides monoatomiques correspondants, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^{10}H^{12}O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = C^{10}H^{11}KO^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

ALDÉHYDE CUMINIQUE. — POTASSE. — CUMINATE. DE POTASSE. — HYDROGÈNE.

3° L'hydrogène naissant, obtenu par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium, se combine directement aux aldéhydes, et transforme ces corps en alcools correspondants. Si l'aldéhyde appartient à une série non saturée, la réaction est encore la même, mais l'hydrogène naissant se fixe ensuite sur l'alcool formé et l'on obtient en dernier lieu un alcool saturé d'une autre série :

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^2H^6O$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE. — HYDROGÈNE. — ALCOOL ORDINAIRE.

$$C^3H^4O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^3H^6O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^3H^8O$$

ALDÉHYDE ALLYLIQUE. — HYDROGÈNE. — ALCOOL ALLYLIQUE. — HYDROGÈNE. — ALCOOL PROPYLIQUE.

L'hydrogène naissant obtenu par le zinc et l'acide sulfurique ne paraît pas s'unir aux aldéhydes.

4° Lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur une aldéhyde, une double décomposition a lieu ; il se forme de l'oxychlorure de phosphore, en même temps qu'un composé qui représente l'al-

déhyde employée dont l'oxygène a été remplacé par une quantité équivalente de chlore :

$$C^2H^4O + PCl^5 = PCl^3O + C^2H^4Cl^2$$

ALDÉHYDE. PERCHLORURE DE PHOSPHORE. OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE.

Les corps chlorés ainsi produits ont la même composition que les éthers dichlorhydriques des glycols et que les éthers chlorhydriques monochlorés des alcools de la même série :

$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4Cl.Cl$
CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE.	CHLORURE D'ÉTHYLÈNE.	CHLORURE D'ÉTHYLE CHLORÉ.

M. Beilstein avait admis l'identité des chlorures dérivés des aldéhydes avec les éthers chlorhydriques chlorés des alcools de la même série. Il appuyait son opinion sur des expériences qu'il avait faites dans la série acétique et dans la série benzoïque. Plus tard, cependant, M. Friedel démontra qu'une telle identité n'existait pas dans la série valérique. Plus tard encore, j'ai montré qu'elle n'existait pas non plus dans la série benzoïque, contrairement aux idées émises par M. Beilstein. Si donc le chlorure d'éthyle chloré et le chlorure d'éthylidène sont identiques, ce qui paraît au moins douteux, c'est là un fait isolé qui ne se reproduit pas dans les autres séries. Les corps des trois classes indiquées plus haut doivent être considérés comme isomères.

5° L'acide sulfhydrique échange son soufre contre l'oxygène des aldéhydes ; il se produit ainsi des aldéhydes sulfurées. Parfois, ces corps restent combinés à un excès d'acide sulfhydrique, mais il suffit de soumettre ces composés à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique pour isoler l'aldéhyde sulfurée de l'hydrogène sulfuré qui se dégage. Ce dernier phénomène s'observe avec l'aldéhyde acétique :

$$C^7H^6O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = C^7H^6S + H^2O$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE. HYDROGÈNE SULFURÉ. ALDÉHYDE BENZOÏQUE SULFURÉE. EAU.

6° Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur une aldéhyde, on donne lieu à des phénomènes de substitution. Le produit monochloré ou monobromé est identique avec le chlorure ou le bromure du radical de l'acide qui correspond à l'aldéhyde, et les produits de

substitution ultérieure ne sont autres que les produits de substitution de ces mêmes chlorures ou bromures :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{CHLORE.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE.}}{C^2H^3O,Cl}$$

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{CHLORE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE CHLORÉ.}}{C^2H^2ClO,Cl}$$

M. Wurtz a montré que les produits de substitution trichlorés des aldéhydes sont isomères et non identiques, comme on l'avait admis jusque-là avec les corps que l'on obtient par l'action du chlore sur les alcools absolus (chloral, chloramylal, etc.)

7° Les aldéhydes font, toutes, la double décomposition avec les bisulfites alcalins :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{BISULFITE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix} SO'' \\ Na \\ H \end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\text{BISULFITE D'ACÉTYL SODIUM.}}{\left.\begin{matrix} SO'' \\ C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Les composés qui se forment ainsi sont bien cristallisés et se dissolvent dans l'eau. Cette réaction, découverte par M. Bertagnini, a rendu de grands services pour la séparation des aldéhydes d'avec les corps auxquels elles sont souvent mélangées ; de plus, sa généralité est telle que l'on peut s'en servir pour reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

8° L'aniline se combine aux aldéhydes, avec élimination d'eau, en donnant des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols.

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{2C^2H^4O} + \underset{\text{ANILINE}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right)} = \underset{\text{DIÉTHYLIDÈNE-DIAMINE DIPHÉNYLIQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}$$

L'éthylidène diamine diphénylique est isomérique avec l'éthylène diamine diphénylique.

La réaction de l'aniline sur les aldéhydes est si générale, suivant M. Schiff, qu'elle peut, tout aussi bien que l'action du bisulfite de

soude, servir à reconnaitre si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

9° Les métaux alcalins se dissolvent dans les aldéhydes, en dégageant une quantité d'hydrogène équivalente à celle du métal dissous :

$$2C^2H^4\Theta + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + C^2H^3K\Theta$$

ALDÉHYDE.	POTASSIUM.	HYDROGÈNE.	ALDÉHYDE POTASSÉE (ACÉTYLURE DE POTASSIUM.)

10° L'action simultanée de l'eau, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur une aldéhyde, donne lieu à la formation d'un acide monobasique et diatomique d'une série supérieure, ou à la formation d'une amide du même acide. Dans la série des acides gras, ce sont surtout les amides qui se forment, tandis que dans la série aromatique ce sont les acides qui prennent naissance :

$$C^2H^4\Theta + CAzH + H^2\Theta = C^3H^7Az\Theta^2$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE.	ACIDE CYANHYDRIQUE.	EAU.	ALANINE. (ACIDE LACTAMIDIQUE.)

$$C^7H^6\Theta + CAzH + 2H^2\Theta = C^8H^7(AzH^4)\Theta^3$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE.	ACIDE CYANHYDRIQUE.	EAU.	FORMOBENZOÏLATE D'AMMONIAQUE.

11° Les aldéhydes sont susceptibles de s'unir directement à l'acide acétique anhydre et probablement à d'autres anhydrides d'acides monobasiques. De semblables composés s'obtiennent encore en soumettant à l'action de l'acétate d'argent les chlorures dérivés des aldéhydes au moyen du perchlorure de phosphore :

$$C^2H^4\Theta + \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta = C^2H^4\Theta\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE.	ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE.	ALDÉHYDE DIACÉTIQUE.

$$C^7H^6Cl^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ Ag \end{matrix}\right\}\Theta\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + C^7H^6\Theta\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

CHLOROBENZOL.	ACÉTATE D'ARGENT.	CHLORURE D'ARGENT.	ALDÉHYDE BENZOÏQUE DIACÉTIQUE.

Ces composés sont isomères avec les éthers diacétiques des glycols: ils en diffèrent en ce que, sous l'influence des alcalis, ils régénèrent

une aldéhyde, au lieu de donner naissance à un alcool diatomique :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE DIACÉTIQUE.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O}$$

$$\underset{\text{GLYCOL DIACÉTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{GLYCOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Propriétés particulières aux diverses séries. — On connait des aldéhydes qui correspondent aux acides gras et qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O$; d'autres qui ont pour formule générale $C^nH^{2n-2}O$, et qui correspondent aux acides $C^nH^{2n-2}O^2$. On en connait, en outre, qui ont pour formule générale $C^nH^{2n-8}O$ et $C^nH^{2n-10}O$; elles correspondent : les premières, aux acides aromatiques $C^nH^{2n-8}O^2$, et les secondes aux acides $C^nH^{2n-10}O^2$.

Les propriétés des aldéhydes des deux premières séries sont les mêmes. Il en est de même de celles des aldéhydes des deux dernières séries.

Propriétés des aldéhydes qui répondent aux formules $C^nH^{2n}O$ et $C^nH^{2n-2}O$. — 1° Soumises à l'influence d'une solution alcoolique de potasse, ces corps se résinifient.

2° Elles se combinent directement à l'ammoniaque en produisant des composés cristallisés. Ceux-ci représentent l'aldéhyde employée, dont un atome d'hydrogène est remplacé par de l'ammonium :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{AzH^3} = \underset{\text{ALDÉHYDATE D'AMMONIAQUE (ACÉTYLURE D'AMMONIUM.)}}{C^2H^3(AzH^4)O}$$

Traités par les acides, ces composés donnent un sel ammoniaca et de l'aldéhyde.

3° L'acide azotique les oxyde, mais ne donne pas de produits de substitution nitrée.

4° Lorsqu'on les dissout dans l'alcool absolu et qu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange, celui-ci s'échauffe

soude, servir à reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

9° Les métaux alcalins se dissolvent dans les aldéhydes, en dégageant une quantité d'hydrogène équivalente à celle du métal dissous :

$$2C^2H^4O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C^2H^3KO$$

ALDÉHYDE. POTASSIUM. HYDROGÈNE. ALDÉHYDE POTASSÉE (ACÉTYLURE DE POTASSIUM).

10° L'action simultanée de l'eau, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur une aldéhyde, donne lieu à la formation d'un acide monobasique et diatomique d'une série supérieure, ou à la formation d'une amide du même acide. Dans la série des corps gras, ce sont surtout les amides qui se forment, tandis que dans la série aromatique ce sont les acides qui prennent naissance :

$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE. ACIDE CYANHYDRIQUE. EAU. ALANINE (ACIDE LACTAMIQUE).

$$C^7H^6O + CAzH + 2H^2O = C^8H^7(AzH^4)O^3$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE. ACIDE CYANHYDRIQUE. EAU. FORMOBENZOÏLATE D'AMMONIAQUE.

11° Les aldéhydes sont susceptibles de s'unir directement à l'acide acétique anhydre et probablement à d'autres anhydrides d'acides monobasiques. De semblables composés s'obtiennent encore en soumettant à l'action de l'acétate d'argent les chlorures dérivés des aldéhydes au moyen du perchlorure de phosphore :

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE. ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE. ALDÉHYDE DIACÉTIQUE.

$$C^7H^6Cl^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^7H^6O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

CHLOROBENZOL. ACÉTATE D'ARGENT. CHLORURE D'ARGENT. ALDÉHYDE BENZOÏQUE DIACÉTIQUE.

Ces composés sont isomères avec les éthers diacétiques des glycols; ils en diffèrent en ce que, sous l'influence des alcalis, ils régénèrent

ldéhyde, au lieu de donner naissance à un alcool diatomique :

$$C^2H^4\Theta\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + 2\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)$$

ALDÉHYDE BENZOÏQUE DIACÉTIQUE. POTASSE.

$$= 2\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + \begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\}\Theta + C^2H^4\Theta$$

ACÉTATE DE POTASSE. EAU. ALDÉHYDE ACÉTIQUE.

$$\begin{matrix}H^{4''} \\ \Theta)^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2 + 2\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big) = 2\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + \begin{matrix}C^2H^{4''} \\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2$$

.YCOL ÉTIQUE. POTASSE. ACÉTATE DE POTASSE. GLYCOL.

PRIÉTÉS PARTICULIÈRES AUX DIVERSES SÉRIES. — On connaît des ydes qui correspondent aux acides gras et qui répondent à la le générale $C^nH^{2n}\Theta$; d'autres qui ont pour formule générale $-^2\Theta$, et qui correspondent aux acides $C^nH^{2n-2}\Theta^2$. On en con- en outre, qui ont pour formule générale $C^nH^{2n-8}\Theta$ et $-^{10}\Theta$; elles correspondent : les premières, aux acides aroma- ; $C^nH^{2n-8}\Theta^2$, et les secondes aux acides $C^nH^{2n-10}\Theta^2$.

propriétés des aldéhydes des deux premières séries sont les s. Il en est de même de celles des aldéhydes des deux der- séries.

priétés des aldéhydes qui répondent aux formules $C^nH^{2n}\Theta$ et $-^2\Theta$. — 1° Soumises à l'influence d'une solution alcoolique de e, ces corps se résinifient.

Elles se combinent directement à l'ammoniaque en produisant mposés cristallisés. Ceux-ci représentent l'aldéhyde employée, in atome d'hydrogène est remplacé par de l'ammonium :

$$C^2H^4\Theta + AzH^3 = C^2H^3(AzH^4)\Theta$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE. AMMONIAQUE. ALDÉHYDATE D'AMMONIAQUE (ACÉTYLURE D'AMMONIUM.)

ités par les acides, ces composés donnent un sel ammoniaca 'aldéhyde.

'acide azotique les oxyde, mais ne donne pas de produits stitution nitrée.

orsqu'on les dissout dans l'alcool absolu et qu'on fait passer un *t d'acide chlorhydrique* dans le mélange, celui-ci s'échauffe

et il se produit un composé qui représente une combinaison directe d'aldéhyde et de chlorure d'éthyle :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{ÉTHYL-CHLORHYDRINE DE L'ALDÉHYDE.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Ces éthyls-chlorhydrines réagissent sur l'éthylate de soude, et le groupe C^2H^5O se substitue à leur chlore. Il en résulte des produits qui peuvent être envisagés comme des combinaisons d'une aldéhyde avec l'oxyde d'éthyle. Dans la série de l'aldéhyde ordinaire, cette combinaison a reçu le nom d'acétal :

$$\underset{\text{ÉTHYL-CHLORHYDRINE DE L'ALDÉHYDE.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ÉTHYLATE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O}$$

$$= \underset{\text{CHLORURE DE SODIUM.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACÉTAL.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Les corps analogues à l'acétal, chauffés avec de l'acide acétique, fournissent de l'acétate d'éthyle, et l'aldéhyde qu'ils contiennent devient libre :

$$\underset{\text{ACÉTAL.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{ACÉTATE D'ÉTHYLE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{ALDÉHYDE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \ (*)$$

5° L'acétal et les corps analogues se forment, mais difficilement, par l'action de l'éthylate de soude sur le chlorure d'éthylidène ou sur les corps de même nature.

6° Abandonnées à elles-mêmes, les aldéhydes de ce groupe ont une grande tendance à se transformer en produits polymères.

(*) Cette dernière réaction n'a point été constatée par l'expérience. Nous l'avons admise par analogie avec ce qui se passe dans les autres séries.

7° L'oxychlorure de carbone transforme l'aldéhyde ordinaire en un chlorure non oxygéné qui sert, comme nous l'avons déjà vu, à la synthèse de l'acide cinnamique. Il est probable que les autres aldéhydes du même groupe donneraient des produits analogues sous l'influence du même réactif :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{CHLORURE DE CARBONYLE.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{CHLORACÉTÈNE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

8° Lorsqu'on oxyde énergiquement une aldéhyde de la série $C^nH^{2n-2}O$, outre l'acide correspondant $C^nH^{2n-2}O^2$, il se produit toujours une petite quantité d'un acide plus saturé appartenant à la série $C^nH^{2n}O^2$. Ainsi, lorsqu'on oxyde l'acroléine C^6H^4O (aldéhyde acrylique), il se forme non-seulement de l'acide acrylique $C^6H^4O^2$, mais encore de l'acide acétique $C^2H^4O^2$.

9° Chauffées avec de la chaux éteinte, ces aldéhydes donnent le sel de chaux de l'acide qui leur correspond, en même temps que l'alcool dont elles dérivent. Il se fait aussi, dans ce cas, des produits secondaires mal étudiés :

$$\underset{\text{VALÉRAL.}}{4C^5H^{10}O} + \underset{\text{CHAUX ÉTEINTE.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{VALÉRATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ALCOOL AMYLIQUE.}}{2C^5H^{12}O}$$

Propriétés des aldéhydes répondant aux formules générales $C^nH^{2n-8}O$ et $C^nH^{2n-10}O$. — 1° La potasse alcoolique ne résinifie pas ces aldéhydes, et agit sur elles comme la chaux éteinte sur celles du groupe précédent, mais avec plus de netteté :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{BENZOATE POTASSIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ALCOOL BENZYLIQUE.}}{C^7H^8O}$$

2° L'ammoniaque, au lieu de se combiner directement à ces corps, donne lieu à une élimination d'eau. La réaction se fait entre trois molécules d'aldéhyde et deux d'ammoniaque. Le produit formé se nomme hydramide :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE.}}{3C^7H^6O} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H''\\H''\\H''\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{HYDROBENZAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{EAU.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Ces hydramides, bouillies avec les acides étendus, s'hydratent et donnent un sel ammoniacal, tandis que l'aldéhyde se régénère. Mais si on les chauffe avec une solution alcaline, elles se transforment en un alcaloïde isomère qui ne reproduit plus l'aldéhyde en s'hydratant.

3° L'acide azotique monohydraté donne, avec ces aldéhydes, des produits de substitution nitrée :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE MONONITRÉE.}}{C^7H^5(AzO^2)O}$$

4° Abandonnées à elles-mêmes, ces aldéhydes ne se condensent pas; mais on a observé que l'aldéhyde benzoïque, mêlée d'acide cyanhydrique, se transforme, sous l'influence de la potasse alcoolique, en un produit cristallisé, la benzoïne, qui n'est autre que l'aldéhyde benzoïque doublée :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE.}}{2C^7H^6O} = \underset{\text{BENZOÏNE.}}{C^{14}H^{12}O^2}$$

La benzoïne chauffée au rouge revient à l'état d'aldéhyde benzoïque; si on la soumet aux influences oxydantes, elle réagit intégralement et donne un acide qui a pour formule $C^{14}H^{12}O^3$, l'acide benzilique.

Peut-être obtiendrait-on des réactions semblables avec les autres aldéhydes du même groupe.

5° L'action simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'alcool absolu sur l'aldéhyde benzoïque ne donne point lieu à la formation d'une éthyl-chlorhydrine, ainsi que je m'en suis assuré. On obtient, il est vrai, un composé qui présente la composition de l'éthyl-chlorhydrine benzoïque en traitant le toluène bichloré par la potasse alcoolique :

$$\underset{\text{TOLUÈNE BICHLORÉ.}}{C^7H^6Cl^2} + \underset{\text{ALCOOL.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$= \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLE ET DE CHLOROBENZYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Mais ce corps représente l'oxyde mixte éthyl-benzylique monochloré et n'est point analogue à l'éthyl-chlorhydrine obtenue avec

l'aldéhyde acétique; de fait, il n'est pas transformé par l'éthylate de soude en un produit analogue à l'acétal.

6° On obtient pourtant dans la série benzoïque un corps analogue à l'acétal, en soumettant le chloro-benzol à l'action de l'éthylate de soude.

$$\underset{\text{CHLORO-BENZOL.}}{C^7H^6Cl^2} + \underset{\text{ÉTHYLATE DE SOUDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{CHLORURE SODIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ACÉTAL BENZOÏQUE.}}{C^7H^6O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

7° Cet acétal se transforme en aldéhyde benzoïque et acétate d'éthyle lorsqu'on le chauffe à 100° comme cela résulte des expériences inédites de M. Cannizzaro.

8° Les aldéhydes de la série $C^nH^{2n-10}O$ donnent, en s'oxydant, non-seulement l'acide $C^nH^{2n-10}O^2$, qui leur correspond, mais encore une certaine quantité d'un acide de la série $C^nH^{2n-8}O^2$. Ainsi, l'aldéhyde cinnamique C^9H^8O donne non-seulement l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$, mais encore l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$.

9° On ignore si l'oxychlorure de carbone réagit sur les aldéhydes de ce groupe.

Formules rationnelles et constitution des aldéhydes. — On ne pourrait donner aux aldéhydes une formule rationnelle capable de représenter toutes les réactions de ces corps qu'en adoptant une formule très-compliquée; or, la complication d'une formule rationnelle lui fait perdre son principal avantage, celui de représenter simplement les réactions diverses, c'est-à-dire les divers groupes en lesquels une molécule a le plus de tendance à se scinder. Lorsque, en envisageant la molécule dans un sens, on ne peut apercevoir qu'un certain nombre de réactions possibles, le mieux est de la considérer successivement dans divers sens, ou, ce qui revient au même, de lui attribuer plusieurs formules rationnelles. C'est ce que nous croyons indispensable de faire pour les aldéhydes. Nous adopterons pour ces corps les trois formules rationnelles :

$$R'O, \quad \left.\begin{matrix}R''-H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}(R''-H)O\\H\end{matrix}\right\}$$

En appliquant ces formules à l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O, on obtient les trois expressions suivantes de ce composé :

$$\underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLIDÈNE.}}{C^2H^{4''}O} \qquad \underset{\text{HYDRATE DE VINYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{HYDRURE D'ACÉTYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}}$$

auxquelles s'appliquent les trois noms placés au-dessous. La formule $Ꞓ^2H^{4\prime\prime}Ɵ$ correspond : 1° à la réaction du pérchlorure de phosphore sur l'aldéhyde :

$$Ꞓ^2H^{4\prime\prime}Ɵ + PCl^3Cl^2 = PCl^3Ɵ + Ꞓ^2H^{4\prime\prime}Cl^2$$

ALDÉHYDE. — PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. — CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE.

2° A l'action qu'exerce l'aldéhyde sur la phénylamine, action dans laquelle on voit le radical éthylidène $Ꞓ^2H^{4\prime\prime}$ se substituer à H^2 :

$$2Ꞓ^2H^{4\prime\prime}Ɵ + 2AzꞒ^6H^5.H^2 = \left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^{4\prime\prime}\\ Ꞓ^2H^{4\prime\prime}\\ (Ꞓ^6H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$$

ALDÉHYDE. — PHÉNYL-AMINE. — DIÉTHYLIDÈNE-DIAMINE DIPHÉNYLIQUE. — EAU.

3° A la combinaison directe de l'aldéhyde avec les acides anhydres et à sa combinaison indirecte avec les éthers proprement dits :

$$Ꞓ^2H^{4\prime\prime}Ɵ + \left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3Ɵ\\ Ꞓ^2H^3Ɵ\end{matrix}\right\}Ɵ = \left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^{4\prime\prime}\\ (Ꞓ^2H^3Ɵ)^2\end{matrix}\right\}Ɵ^2$$

ALDÉHYDE. — ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — ACÉTAL.

La formule $\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$ rend compte : 1° de la réaction de l'aldéhyde sur les bisulfites alcalins :

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ + \left.\begin{matrix}SƟ''\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ^2 = \left.\begin{matrix}SƟ''\\ Ꞓ^2H^3\\ Na\end{matrix}\right\}Ɵ^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$$

ALDÉHYDE. — BISULFITE DE SOUDE. — BISULFITE D'ACÉTYL-SODIUM. — EAU.

2° De la transformation de l'aldéhyde en alcool, au moyen de l'hydrogène naissant :

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ + H^2 = \left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$$

ALDÉHYDE. — HYDROGÈNE. — ALCOOL.

3° De l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde :

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ + ꞒƟ''Cl^2 = ꞒƟ''Ɵ + HCl + \left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^3\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

ALDÉHYDE. — OXYCHLORURE DE CARBONE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORACÉTÈNE.

La formule $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ s'applique : 1° à la transformation de l'aldéhyde en acide acétique par oxydation directe :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

2° A la transformation du même corps en acétate de potasse, avec dégagement d'hydrogène, sous l'influence de la potasse en fusion :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{ACÉTATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Enfin, il est des réactions qui sont également bien exprimées par deux formules rationnelles différentes.

Ainsi, la réaction à laquelle donne lieu l'acide sulfhydrique peut indistinctement s'exprimer par les formules $C^2H^{4\prime\prime}O$ et $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O$:

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{C^2H^{4\prime\prime}O} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE}}{H^2S} = \underset{\text{SULFURE D'ÉTHYLIDÈNE}}{C^2H^{4\prime\prime}S} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ACIDE SULFHYDRIQUE.}}{H^2S} = \underset{\text{ALDÉHYDE SULFURÉE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

De même, on peut représenter également bien, à l'aide des formules $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O$ et $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$, la substitution des métaux alcalins à l'hydrogène dans l'aldéhyde :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ALDÉHYDE POTASSÉE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACÉTYLURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Ces diverses formules expriment de la manière la plus simple les réactions des aldéhydes, mais n'en expriment pas la constitution.

Il est en effet difficile de s'élever jusqu'à celle-ci, toutefois il se-

rait intéressant de le faire pour se rendre compte des nombreux cas d'isomérie que présentent les aldéhydes.

De fait, sans tenir compte de l'isomérie des aldéhydes avec les acétones, isomérie dont nous parlerons plus loin; toute aldéhyde est isomère : 1° avec l'anhydride du glycol de la même série, 2° avec l'alcool, saturé ou non, isologue de celui d'où dérive l'aldéhyde :

C^2H^4O	C^2H^4O	C^2H^4O
ALDÉHYDE.	OXYDE D'ÉTHYLÈNE.	ALCOOL ACÉTYLIQUE.

Comment se rendre compte de la différence qui existe entre ces trois corps au point de vue de leur constitution?

Pour y arriver, considérons d'abord l'anhydride du glycol. Ce corps dérive évidemment du glycol

```
H        O
C       }H
H}      C
O        H
```

par élimination de H^2O. De plus, si l'on considère que l'oxyde d'éthylène ne renferme pas d'hydrogène typique, tandis que le glycol en renferme deux atomes, on sera conduit à admettre que l'eau éliminée renferme les deux atomes d'hydrogène typique que contenait le glycol, combinés à un des deux atomes d'oxygène qui se trouvaient dans ce corps. D'après cela, on doit attribuer forcément à l'oxyde d'éthylène une des deux formes

```
   α     O              β
C       }H                   }H
H}       C     ou    H}       C
   β                 O    α
```

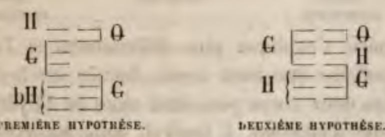
dans lesquelles il reste deux affinités à satisfaire pour avoir une molécule close, dont une nécessaire pour achever de saturer un des atomes de carbone en β et l'autre pour saturer l'atome d'oxygène en α.

L'aldéhyde, au lieu de dériver du glycol dérive de l'alcool par oxydation, la molécule de l'alcool étant

```
H        O
C       }Hα
Hβ}      C
```

Comment peut se former l'aldéhyde? Deux hypothèse sont possibles : ou bien, sans rien changer au système, l'oxygène enlève deux atomes d'hydrogène non typique en α ou en β. L'aldéhyde contiendrait alors l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène typique que renfermait l'alcool ; ce qui revient à dire que l'oxygène qui entre dans la constitution de l'aldéhyde serait de l'oxygène d'addition.

On peut supposer aussi que l'oxygène typique de l'alcool s'élimine, en formant de l'eau tant avec l'hydrogène qui lui est directement uni qu'avec un atome d'hydrogène voisin, et que l'oxygène venu du dehors sature les deux affinités vacantes du résidu. L'aldéhyde dans ces deux hypothèses aurait une constitution que les figures suivantes expriment :



PREMIÈRE HYPOTHÈSE. DEUXIÈME HYPOTHÈSE.

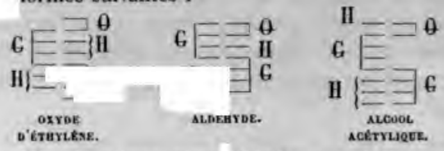
La première hypothèse semble d'abord la plus probable. Elle représente l'aldéhyde comme un corps non saturé, et cela explique la propriété qu'a ce corps de fixer directement l'oxygène ou l'hydrogène.

Dans la seconde hypothèse, ces propriétés ne s'expliquent plus. L'aldéhyde devient un corps saturé et il faut admettre qu'elle ne s'oxyde ou ne se combine à l'hydrogène qu'en se transformant moléculairement, ce qui est peu acceptable lorsqu'on considère combien sont faciles les réactions dont il s'agit. Toutefois, guidé par des considérations sur les volumes atomiques que nous développerons à la fin de cet ouvrage, M. Kopp admet que l'oxygène des aldéhydes est de l'oxygène de substitution. Là est l'écueil : ou il faut abandonner les lois de M. Kopp sur les volumes atomiques, et ces lois paraissent fondées, ou il faut se résigner à ne point expliquer les principales réactions des aldéhydes.

Quoi qu'il en soit, l'une comme l'autre hypothèse rendent compte de l'isomérie de l'aldéhyde avec l'oxyde d'éthylène. Dans celui-ci l'oxygène est de l'oxygène d'addition, et les quatre atomes d'hydrogène sont unis au carbone ; dans celle-là, ou bien un des atomes d'hydrogène est uni à l'oxygène (première hypothèse), ou bien l'oxygène est de l'oxygène de substitution (deuxième hypothèse)

Dans aucun ...s l'aldéhyde n'a donc une molécule semblable par sa forme à cel... de l'oxyde d'éthylène.

Reste à ...pliquer l'isomérie de l'aldéhyde avec l'alcool acétylique. Si l'on ...dopte la deuxième hypothèse pour la constitution de l'aldéhyde, cette isomérie s'explique, puisque l'alcool acétylique contient fo...ément un atome d'hydrogène typique, tandis que l'aldéhyde n'e... contient pas. On a alors pour les molécules des trois isomères l... formes suivantes :



OXYDE D'ÉTHYLÈNE. ALDÉHYDE. ALCOOL ACÉTYLIQUE.

Cette isomérie s'explique plus ...lifficilement si l'on accepte la seconde hypothèse que nous avons donnée sur la constitution de l'aldéhyde. Les deux corps no... ...nt alors de l'hydrogène typique et de l'oxygène d'addition. ...rait donc admettre de toute nécessité que dans un de ces corps la perte d'hydrogène se fait aux dépens d'un atome de carbone et dans l'autre aux dépens de l'autre.

Les cas d'isomérie sont expliqués, mais la constitution de l'aldéhyde est loin d'être fixée. Obligés, comme nous le sommes, de choisir entre deux hypothèses, dont aucune n'est pleinement satisfaisante, il est impossible de fixer d'une façon un tant soit peu probable cette constitution.

ÉNUMÉRATION DES ALDÉHYDES DE CE GROUPE ACTUELLEMENT CONNUES. — On connaît :

1° *Dans la série des acides gras :*

L'aldéhyde acétique . . . . C^2H^4O
L'aldéhyde propionique . . . . C^3H^6O
L'aldéhyde butyrique . . . . C^4H^8O
L'aldéhyde valérique ou valéral . . . . $C^5H^{10}O$
. . . .
L'aldéhyde œnanthylique ou œnanthol . . . . . . $C^7H^{14}O$
L'aldéhyde caprylique . . . . $C^8H^{16}O$

qui toutes correspondent à la formule générale $C^nH^{2n}O$.

L'aldéhyde formique CH^2O n'existe pas, et l'essence de rue $C^{10}H^{20}O$ ne se combinant ni aux bisulfites alcalins, ni à l'aniline, ne saurait plus être considérée comme une aldéhyde.

2° Dans la série de l'alcool acétylique et de ses homologues :

La seule aldéhyde acrylique, ou acroléine, C^3H^4O. Quant au composé C^5H^8O, dont Gerhardt croit l'existence probable dans l'essence de camomille romaine et qu'il considère comme l'aldéhyde angélyque, si tant est qu'il existe, ce n'est point une aldéhyde, attendu qu'il ne se combine point avec les bisulfites alcalins.

3° Dans la série aromatique :

L'aldéhyde benzoïque, ou essence d'amandes amères.	C^7H^6O
L'aldéhyde toluique.	C^8H^8O
. . . .	.
L'aldéhyde cuminique.	$C^{10}H^{12}O$

qui toutes se rapportent à formule générale $C^nH^{2n-8}O$.

4° Dans la série de l'acide cinnamique :

L'aldéhyde cinnamique, ou essence oxygénée de cannelle, C^9H^8O. Les aldéhydes des séries intermédiaires entre celle à laquelle appartient l'acroléine et celles où se rangent les aldéhydes aromatiques ne sont pas connues. Le camphre des Laurinées $C^{10}H^{16}O$ a été, il est vrai, considéré comme l'aldéhyde de l'alcool campholique $C^{10}H^{18}O$, mais ses propriétés l'éloignent des aldéhydes. En effet, le camphre, au lieu de dégager, au rouge, de l'hydrogène, sous l'influence de la potasse, et de donner le sel d'un acide correspondant, s'unit directement à cet alcali en produisant un sel, le campholate potassique, qui n'appartient pas à la même série que son générateur.

De plus le camphre ne s'unit ni aux bisulfites alcalins, ni à l'aniline.

Enfin, sous l'influence des agents oxydants, le camphre absorbe non pas un, mais trois atomes d'oxygène.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

Théoriquement, tous les alcools diatomiques devraient donner naissance à deux aldéhydes, l'une formée par élimination de H^2, e l'autre par élimination de H^4. En réalité, très-peu de ces corps sont connus. Nous allons dire le peu qu'on sait à cet égard.

Aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H^2. — On connaît trois corps de cette classe. Ce sont : l'aldéhyde salicylique $C^7H^6O^2$, l'aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$, et le furfurol $C^5H^4O^2$.

L'aldéhyde salicylique est un produit d'oxydation de la saligénine

$C^7H^8O^2$, corps isomère et non identique avec le glycol benzoïque encore inconnu.

Le furfurol se produit, par suite d'une réaction fort compliquée, lorsqu'on distille le son, la sciure de bois... etc., avec de l'acide sulfurique étendu, ou avec une solution de chlorure de zinc.

L'aldéhyde anisique prend naissance dans l'oxydation de l'essence d'anis $C^{10}H^{12}O$ selon l'équation :

$$C^{10}H^{12}O + 3\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = C^8H^8O^2 + C^2H^2O^4 + H^2O$$

ESSENCE D'ANIS. — OXYGÈNE. — ALDÉHYDE ANISIQUE. — ACIDE OXALIQUE. — EAU.

Ces diverses aldéhydes peuvent fixer de l'oxygène et donner naissance à un acide diatomique et monobasique :

$$2C^5H^4O^2 + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2C^5H^4O^3$$

FURFUROL. — OXYGÈNE. — ACIDE PYROMUCIQUE.

$$2C^7H^6O^2 + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2C^7H^6O^3$$

ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — OXYGÈNE. — ACIDE SALICYLIQUE.

$$2C^8H^8O^2 + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2C^8H^8O^3$$

ALDÉHYDE ANISIQUE. — OXYGÈNE. — ACIDE ANISIQUE.

Deux de ces aldéhydes, l'aldéhyde anisique et l'aldéhyde salicylique peuvent fixer de l'hydrogène et se convertir l'une en alcool anisique, l'autre en saligénine :

$$C^7H^6O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^7H^8O^2$$

ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — HYDROGÈNE. — SALIGÉNINE.

$$C^8H^8O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^8H^{10}O^2$$

ALDÉHYDE ANISIQUE. — HYDROGÈNE. — ALCOOL ANISIQUE.

On n'a pas essayé de soumettre le furfurol à l'action de l'hydrogène naissant.

Nous avons vu que l'alcool anisique est probablement le glycol benzoïque monométhylique ; par suite l'aldéhyde anisique

est probablement de l'aldéhyde oxybenzoïque dont H est remplacé par GH^3.

Quant à l'aldéhyde salicylique, elle est évidemment isomérique avec l'aldéhyde oxybenzoïque; elle donne en s'oxydant de l'acide salicylique qui n'est point identique avec l'acide oxybenzoïque. C'est sur ce fait que nous nous appuyons pour affirmer que la saligénine, qui correspond à l'aldéhyde et à l'acide salicyliques, est seulement isomérique avec le vrai benzyl-glycol qui correspondrait à l'acide oxybenzoïque.

Le furfurol, l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde anisique se combinent tous trois avec l'ammoniaque, à la manière des aldéhydes aromatiques dérivées des alcools monoatomiques, c'est-à-dire que trois molécules de ces corps s'unissent avec deux molécules d'ammoniaque en éliminant trois H^2O :

$$\underset{\text{FURFUROL.}}{3G^5H^4O^2} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2AzH^3} = \underset{\text{FURFURAMIDE.}}{G^{15}H^{12}Az^2O^3} + \underset{\text{EAU.}}{3H^2O}$$

Les dérivés ammoniacaux de l'aldéhyde anisique ou du furfurol se convertissent chacun en alcalis, l'anisine et la furfurine, isomériques avec eux. L'anisine se produit lorsqu'on chauffe à 165° le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde anisique, et la furfurine lorsqu'on soumet la furfuramide à l'action d'une solution alcaline. Le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde salicylique ne subit en aucun cas une telle transformation.

L'aldéhyde salicylique fait la double décomposition avec les bases à la manière des acides et donne des espèces de sels nommés salicylites:

$$\underset{\substack{\text{ALDÉHYDE}\\\text{SALICYLIQUE.}}}{G^7H^6O^2} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\substack{\text{SALYCILITE}\\\text{DE POTASSE.}}}{G^7H^5KO^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'aldéhyde anisique et l'aldéhyde salicylique font la double décomposition avec les bisulfites alcalins. Il se produit, comme avec les aldéhydes des alcools monoatomiques, des composés cristallisables qui représentent les bisulfites dont l'hydrogène est remplacé par les résidus monoatomiques $\left(\left.\begin{matrix}G^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$ ou $\left(\left.\begin{matrix}G^8H^6O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$

dérivés des aldéhydes salicylique et anisique par soustraction de H:

$$\left.\left(\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\} O\right)'\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO''\\K\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\left(\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\} O\right)'\left.\begin{matrix}SO''\\ \\K\end{matrix}\right\} O^2$$

ALDÉHYDE SALICYLIQUE. BISULFITE DE POTASSIUM. BISULFITE DE SALICYL-POTASSIUM.

$$+ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

EAU.

L'action des bisulfites sur le furfurol n'a point été essayée.

On peut régénérer ces aldéhydes de leurs combinaisons sulfureuses en chauffant ces dernières avec de l'eau et un carbonate alcalin.

Une seule de ces trois aldéhydes, l'aldéhyde anisique, a été reproduite par la distillation sèche d'un mélange intime d'anisate et de formiate de chaux.

Au point de vue de la constitution, les aldéhydes dont nous parlons doivent être considérées comme dérivant des acides correspondants par la substitution de H à HO :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 - HO + H = \left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O\\H\end{matrix}\right\} O\right)\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}$$

ACIDE SALICYLIQUE. HYDROGÈNE. EAU ALDÉHYDE SALICYLIQUE.

Aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H. —Tandis que les aldéhydes précédentes se combinent à O, en fournissant un acide diatomique et monobasique, celles-ci s'unissent à O^2 et fournissent un acide diatomique et bibasique :

$$C^2H^2O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

2e ALDÉHYDE DU GLYCOL. OXYGÈNE. ACIDE OXALIQUE.

Ces aldéhydes peuvent aussi se combiner à l'ammoniaque avec élimination d'eau; il se produit, dans ce cas, une amide non saturée:

$$3C^2H^2O^2 + 4AzH^3 = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{2iv}\\C^2H^{2iv}\\C^2H^{2iv}\end{matrix}\right\} Az^4$$

2e ALDÉHYDE DU GLYCOL. AMMONIAQUE. EAU. GLYCOSINE.

Jusqu'ici, on ne connaît qu'une seule aldéhyde de ce groupe, c'est celle du glycol ordinaire, qui a reçu le nom de glyoxal et dont la formule est $C^2H^2O^2$; encore ce corps a-t-il été préparé, non au moyen du glycol, mais bien au moyen de l'alcool. Ce n'est que par l'examen de ses propriétés qu'on a pu établir sa vraie nature.

ACETONES

PRÉPARATION. — *Premier procédé.* — On prépare ces corps par la distillation sèche des sels de chaux des acides monoatomiques :

$$\underset{\text{ACÉTATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\text{CARBONATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{ACÉTONE.}}{C^3H^6O}$$

Deuxième procédé. — On obtient encore les acétones, suivant M. Freund, en faisant agir le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle sur les chlorures des radicaux acides :

$$\underset{\text{ZINC-MÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\ Zn''\end{matrix}\right\}} + 2\underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ACÉTONE.}}{\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ CH^3\end{matrix}\right\} = C^3H^6O\right]}}$$

$$+ \underset{\text{CHLORURE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\ Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

En substituant les formules des homologues de l'acétate de chaux à celle de cet acétate, dans l'équation que nous avons donnée pour expliquer la formation de l'acétone, on trouve que

les acides	donnent les	acétones
$C^2H^4O^2$	. . . .	C^3H^6O
$C^3H^6O^2$	. . . .	$C^5H^{10}O$
$C^4H^8O^2$	. . . .	$C^7H^{14}O$
$C^5H^{10}O^2$	. . . .	$C^9H^{18}O$

On voit par là que deux acétones consécutives diffèrent, non point par CH^2 comme deux termes voisins d'une série homologue, mais par $2CH^2$; entre deux acétones consécutives doit donc exister une acétone intermédiaire. Ainsi, entre l'acétone C^3H^6O et l'acétone

propylique $C^5H^{10}O$ doit exister une autre acétone répondant à la formule C^4H^8O ; de tels corps portent le nom d'acétones mixtes. On les obtient, en effet, en distillant un mélange intime des sels de chaux de deux acides consécutifs :

$$\underset{\text{ACÉTATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{PROPIONATE DE CHAUX.}}{\left.\begin{matrix}(C^3H^5O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{ACÉTONE ACÉTO-PROPIONIQUE.}}{2C^4H^8O} + \underset{\text{CARBONATE DE CHAUX.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)}$$

De telles acétones peuvent encore être préparées par le procédé de M Freund :

$$\underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ZINC-ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORURE DE ZINC.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\ Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

$$+ 2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\} = \underset{\text{ACÉTONE ACÉTO-PROPIONIQUE.}}{C^4H^8O}\right]$$

Enfin, les acétones mixtes se forment en même temps que les autres, comme produits secondaires, dans la distillation des sels de chaux des acides dont la molécule est déjà un peu compliquée ; dans la distillation du butyrate de chaux, par exemple.

Propriétés. — Quoiqu'on connaisse aujourd'hui un certain nombre d'acétones, les propriétés de l'acétone proprement dite C^3H^6O ont été seules bien étudiées. C'est donc de ces propriétés que nous parlerons ; probablement elles s'appliquent aussi aux autres corps de la même classe.

1° Les agents d'oxydation ne produisent pas une fixation d'oxygène sur l'acétone. Ce caractère différencie nettement ce corps des aldéhydes.

2° L'hydrogène naissant transforme l'acétone en un composé qui renferme 2H de plus qu'elle :

$$\underset{\text{ACÉTONE}}{C^3H^6O} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} = C^3H^8O$$

Ce nouveau corps n'est cependant pas identique avec l'alcool qui possède la même composition. En effet, les alcools donnent des aldéhydes en s'oxydant, tandis que le corps dont il s'agit reproduit dans ces conditions l'acétone génératrice.

Si l'on songe que l'alcool propylique obtenu par M. Berthelot, à l'aide du propylène, jouit des mêmes propriétés que le composé qui résulte de l'hydrogénation de l'acétone, et que le procédé de M. Berthelot donne ordinairement des pseudo-alcools, on pourra se demander si l'hydrogénation des acétones ne donne pas naissance aux pseudo-alcools. Cette opinion serait même corroborée par une expérience récente dans laquelle on a obtenu un corps analogue aux acétones en oxydant le pseudo-alcool hexylique.

En même temps que l'acétone fixe de l'hydrogène, une seconde portion de ce corps se double en s'hydrogénant aussi, et se transforme en un composé qui fonctionne peut-être comme un alcool diatomique, la pinakone :

$$\underset{\text{ACÉTONE}}{2(C^3H^6O)} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{PINAKONE.}}{C^6H^{14}O^2}$$

3° Sous l'influence simultanée de l'acide cyanhydrique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique, l'acétone se transforme en un acide isomérique ou identique avec l'acide oxybutyrique :

$$\underset{\text{ACÉTONE.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{ACIDE CYANHYDRIQUE.}}{CAzH} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{HCl} = \underset{\text{ACIDE ACÉTONIQUE.}}{C^4H^8O^3} + \underset{\text{CHLORURE D'AMMONIUM.}}{AzH^4Cl}$$

4° Chauffée à 100° avec de l'ammoniaque, l'acétone se combine à ce corps avec élimination d'eau, et il se produit une base, l'acétonine, qui est à l'acétone ce que l'amarine (isomère de l'hydro-benzamide) est à l'aldéhyde benzoïque :

$$\underset{\text{ACÉTONE.}}{3C^3H^6O} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2AzH^3} = \underset{\text{ACÉTONINE.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{6\prime\prime}\\C^3H^{6\prime\prime}\\C^3H^{6\prime\prime}\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{EAU.}}{3H^2O}$$

5° L'aniline ne se combine point à l'acétone, propriété qui différencie ce corps des aldéhydes.

6° Le bisulfite de soude se comporte avec l'acétone comme avec les aldéhydes ; il se produit des composés cristallisables et solubles dans l'eau :

$$\underset{\text{ACÉTONE.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{BISULFITE DE SOUDE.}}{\left.\begin{matrix}SO''\\H\\Na\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{BISULFITE RENFERMANT LES ÉLÉMENTS DE L'ACÉTONE.}}{\left.\begin{matrix}SO''\\C^3H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Ces composés, traités par les alcalis, donnent un sulfite neutre et l'acétone redevient libre :

$$\left.\begin{matrix} SO'' \\ C^3H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO'' \\ Na \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 + C^3H^6O$$

BISULFITE RENFERMANT LES ÉLÉMENTS DE L'ACÉTONE. — POTASSE. — SULFITE NEUTRE DE SOUDE. — ACÉTONE.

7° Les agents de déshydratation font perdre à l'acétone une molécule d'eau. Il devrait se produire, par conséquent, le carbure d'hydrogène C^3H^4, mais, en réalité, il se produit un polymère de cet hydrocarbure, le mésitylène $C^9H^{12} = 3(C^3H^4)$.

8° Le chlore et le brome donnent, avec l'acétone, des produits de substitution.

9° Le perchlorure de phosphore cède deux atomes de chlore à l'acétone en échange de son atome d'oxygène. Il se produit ainsi un corps chloré qui répond à la formule $C^3H^6Cl^2$:

$$C^3H^6O'' + PCl^5 = PCl^3O + C^3H^6Cl^2$$

ACÉTONE. — PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. — CHLORURE DÉRIVÉ DE L'ACÉTONE.

Ce chlorure est isomérique avec le chlorure de propylène, dont il diffère par son point d'ébullition ; mais, traité par une solution alcoolique de potasse, il donne naissance à du propylène chloré, parfaitement identique avec celui qui dérive du propylène :

$$C^3H^6Cl^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + C^3H^5Cl$$

CHLORURE DÉRIVÉ DE L'ACÉTONE. — POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU. — PROPYLÈNE CHLORÉ.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'acétone, il se produit également un corps qui répond à la formule C^3H^5Cl. Ce corps, que l'on a appelé chlorure de mésityle, paraît être, toutefois, un simple isomère du précédent : traité par la potasse alcoolique, il se transforme en effet, en oxyde de mésityle $C^6H^{10}O$:

$$2C^3H^5Cl + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

CHLORURE DE MÉSITYLE. — POTASSE.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

CHLORURE DE POTASSIUM. — OXYDE DE MÉSITYLE. — EAU.

Le chlorure de M. Friedel, perd dans ce cas HCl et donne de l'allylène :

$$C^3H^5Cl = HCl + C^3H^4$$

PROPYLÈNE CHLORÉ. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — ALLYLÈNE.

10° Lorsqu'on fait passer de l'acétone en vapeur sur de la potasse, il se forme, selon la température, du carbonate de potasse et du gaz des marais, ou de l'acétate et du formiate de potasse, avec dégagement d'hydrogène :

$$C^3H^6O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2CH^4$$

ACÉTONE. — POTASSE. — CARBONATE DE POTASSE. — HYDRURE DE MÉTHYLE (GAZ DES MARAIS).

$$C^3H^6O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ACÉTONE. — POTASSE. — EAU.

$$= \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

ACÉTATE DE POTASSE. — FORMIATE DE POTASSE. — HYDROGÈNE.

Constitution. — Les acétones sont isomériques avec les aldéhydes des séries supérieures aux leurs et avec certains alcools. L'acétone ordinaire C^3H^6O présente la même composition que l'aldéhyde propionique et l'alcool allylique, mais son mode de formation explique très-bien son isomérie avec ces corps. Les acétones ne sont, en effet, que des aldéhydes moins carburées que celles dont elles sont isomères, et dans lesquelles un atome d'hydrogène est remplacé par un radical alcoolique :

L'acétone ordinaire C^3H^6O, isomérique avec l'aldéhyde propionique, n'est autre chose que de l'aldéhyde acétique C^2H^4O, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe méthyle CH^3.

$$C^2H^4O + CH^3 - H = C^3H^6O$$

ALDÉHYDE ACÉTIQUE. — MÉTHYLE. — HYDROGÈNE. — ACÉTONE.

Si l'on accepte pour les aldéhydes les formules rationnelles qui en font des hydrures de radicaux acides, on doit considérer les acétones comme des combinaisons de ces mêmes radicaux avec les radicaux alcooliques :

$$C^3H^6O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$$

ACÉTONE. — ACÉTYLURE DE MÉTHYLE.

Le mode de préparation des acétones, découvert par M. Freund, vient à l'appui de cette manière de voir, comme le montre l'équation suivante :

$$\underset{\text{ZINC-MÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\ Zn''\end{matrix}\right\}} + 2\underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = 2\underset{\text{ACÉTONE.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ CH^3\end{matrix}\right\}\right)}$$

Cette manière de considérer les acétones fait supposer plusieurs acétones isomères. Ainsi l'acétylure d'éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}$ et le propionure de méthyle $\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\ CH^3\end{matrix}\right\}$ ont la même composition C^4H^8O.

Ces deux produits seront-ils vraiment isomères ou identiques? C'est à l'expérience de décider.

COMPOSÉS CYANOGÉNÉS

L'azote étant pentatomique et le carbone tétratomique, quatre unités d'affinités d'un atome d'azote peuvent être satisfaites par les quatre unités d'affinité d'un atome de carbone, la cinquième demeure libre. En d'autres termes, le composé CAz est un radical monoatomique.

Un tel radical existe de fait, et le groupe des composés qui lui correspondent est fort important, on lui a donné le nom de cyanogène, et pour rendre moins compliquées les formules des corps dans la constitution desquels il entre, on le représente par le symbole Cy = CAz.

Le cyanogène peut être considéré comme un radical composé qui se place à côté des métalloïdes halogènes (chlore, brome, iode, fluor).

Pour avoir une idée des composés qui constituent le groupe du cyanogène, nous devons substituer ce radical dans les types :

1° DANS LE TYPE HYDROGÈNE $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$, on peut : α, remplacer H par Cy; on a alors l'acide cyanhydrique $\left.\begin{matrix}H\\ Cy\end{matrix}\right\}$; β, remplacer un H par Cy, et un autre H par un métal ou un radical composé positif, on a alors

les cyanures $\left.\begin{matrix}Cy\\M'\end{matrix}\right\}$; γ, remplacer les deux H par deux Cy, l'on obtient ainsi le cyanogène libre ou cyanure de cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$.

2° Dans le type acide chlorhydrique $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$. On peut substituer le cyanogène à l'hydrogène, et le brome ou l'iode au chlore. De là le chlorure, le bromure et l'iodure de cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\}$.

3° Dans le type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, on peut substituer en totalité ou en partie le cyanogène à l'hydrogène et remplacer l'oxygène par du soufre, du sélénium ou du tellure, de là : l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, l'anhydride cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}\Theta^{\star}$, l'acide sulfo-cyanhydrique ou mieux sulfo-cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. L'anhydrosulfide sulfo-cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^{\star}$, l'acide sélénio-cyanhydrique ou mieux sélénio-cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Se$, l'anhydro-sélénide séléniocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Se^{\star}$, enfin, l'acide tellurio-cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Te^{\star}$ et l'anhydro-telluride tellurio-cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Te^{\star}$. Parmi ces composés, ceux-là sont inconnus que nous avons marqués d'un astérique.

De plus, comme les radicaux polyatomiques ont la faculté de s'accumuler dans les molécules, on conçoit l'existence de composés oxygénés, sulfurés, etc., du cyanogène, qui correspondent à l'eau oxygénée $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

C'est ainsi que l'on peut se rendre compte de la constitution de l'acide persulfo-cyanhydrique $Cy^2H^2S^3$ et du persulfo-cyanogène Cy^3HS^3. Le premier de ces corps peut être envisagé comme une combinaison d'acide sulfhydrique et de bisulfure de cyanogène, et le second comme résultant de la substitution de Cy à H dans le premier. Acide persulfo-cyanhydrique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2$, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$.

Persulfo-cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2$ $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$.

4° DANS LE TYPE AMMONIAQUE. — L'hydrogène de ce type peut être remplacé en totalité ou en partie par du cyanogène. Les composés ainsi engendrés sont :

La cyanamide . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$;

La dicyanamide . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\}Az$;

Et la tricyanamide . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Az$.

Enfin, on connaît des composés du cyanogène avec des radicaux polyatomiques, qui appartiennent aux divers types condensés, et des composés analogues aux chlorhydrines et qui résultent de la substitution de Cy à HΘ dans les alcools polyatomiques.

Ainsi, au glycol $\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ correspondent : la cyanhydrine $\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, et la dicyanhydrine ou cyanure d'éthylène $\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\Cy^2\end{matrix}\right\}$.
Cy

Mais là ne s'arrête pas l'histoire des composés cyanogénés. Ces composés jouissent de la singulière propriété de donner naissance à un grand nombre de polymères. Au cyanogène libre $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ correspond un corps noir, le paracyanogène, dont on ne connaît pas le degré de condensation, mais qui est sûrement un polymère du cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy^n\\Cy^n\end{matrix}\right\}$.

On ne connaît aucun polymère de l'acide cyanhydrique, mais les cyanures ont la propriété de donner naissance à des cyanures doubles. Parmi ces corps, il en est qui sont semblables aux chlorures doubles, mais il en est aussi que leurs caractères ne permettent pas d'assimiler à ces sels ; ils paraissent résulter, non point d'une juxtaposition de deux molécules, mais d'une vraie combinaison atomique constituant des cyanures condensés $\left.\begin{matrix}Cy^n\\M^n\end{matrix}\right\}$.

Au chlorure de cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$, qui est gazeux à la température

ordinaire, correspondent un chlorure liquide, $\left.\begin{matrix}Cy^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$, dont la condensation est double, et un chlorure solide, $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}$, dont la condensation est triple. Les bromures et iodures de cyanogène condensés ne sont pas connus jusqu'à ce jour.

A l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, correspondent l'acide dicyanique $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ et l'acide tricyanique ou cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$. En outre, il existe un corps appelé cyamélide, qui est aussi un polymère de l'acide cyanique, mais dont on ne connaît pas le degré de condensation.

A la cyanamide correspond un polymère, la mélamine et son isomère, le mélam, $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$; cette triamide peut être convertie, au moyen des alcalis, en acide cyanurique et ammoniaque par la substitution de $3H\Theta$ à $3AzH^2$, mais cette substitution peut se faire par degrés, de là : l'ammeline $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az^2\\\Theta^2\end{matrix}$; l'ammélide $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az\\\Theta^2\end{matrix}$; et l'acide sulfo-mellonique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az\\S^2\end{matrix}$, en introduisant le groupe HS au lieu du groupe $H\Theta$.

Enfin, AzH^2 peut être remplacé par Cl. Une telle substitution s'obtient dans la chloro-cyanamide $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H\\Cl\end{matrix}\right\}Az^2$.

A la dicyanamide $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H\end{matrix}\right\}Az$ correspondent l'hydromellon $\left.\begin{matrix}Cy^6\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$ et l'acide cyamélurique $\left.\begin{matrix}(Cy^2)^3\\H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az^2\\\Theta^2\end{matrix}$. La tricyanamide est inconnue.

Cyanogène libre. — Ce corps peut être obtenu par la déshydratation de l'oxamide :

$$\underset{\text{OXAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}C^2\Theta^{2\prime\prime}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2\Theta} + \underbrace{C^2Az_2 = \left.\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}_{\text{CYANOGÈNE LIBRE.}}$$

On le prépare ordinairement par la distillation sèche du cyanure de mercure :

$$\left.\begin{array}{l}Hg''\\Cy^2\end{array}\right\} = Hg'' + \left.\begin{array}{l}Cy\\Cy\end{array}\right\}$$

CYANURE DE MERCURE. MERCURE. CYANOGÈNE.

Il se forme toujours, dans cette opération, un résidu noir qui a la même composition que le cyanogène et qui se convertit intégralement dans ce dernier corps, lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte; c'est le paracyanogène $\left.\begin{array}{l}Cy^n\\Cy^n\end{array}\right\}$.

Le cyanogène est gazeux à la température ordinaire; il se liquéfie entre — 25° et — 30° ; au-dessous de — 34°, il se solidifie ; il est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Chauffé avec un métal alcalin, le cyanogène donne un cyanure métallique :

$$\left.\begin{array}{l}Cy\\Cy\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}K\\K\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}K\\Cy\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}K\\Cy\end{array}\right\}$$

CYANOGÈNE. POTASSIUM. CYANURE DE POTASSIUM. CYANURE DE POTASSIUM.

En présence de la potasse caustique, il donne naissance à un mélange de cyanure et de cyanate au même titre que le chlore à un mélange de chlorure et d'hypochlorite :

$$\left.\begin{array}{l}Cy\\Cy\end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{l}K\\H\end{array}\right\} \Theta\right) = \left.\begin{array}{l}K\\Cy\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}Cy\\K\end{array}\right\} \Theta + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} \Theta$$

CYANOGÈNE. POTASSE. CYANURE DE POTASSIUM. CYANATE DE POTASSE. EAU.

Le cyanogène s'unit directement à plusieurs alcalis organiques en fournissant des alcaloïdes nouveaux. On obtient toujours de l'acide oxalique parmi les produits de décomposition de ces alcalis cyanés, ce qui se conçoit, puisque le cyanogène représente de l'oxalate d'ammoniaque, moins de l'eau.

Le cyanogène peut s'unir directement avec une ou deux molécules d'acide sulfhydrique, en donnant les deux composés $\left.\begin{array}{l}Cy\\Cy\end{array}\right\}, \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} S$ et $\left.\begin{array}{l}Cy\\Cy\end{array}\right\}, \left.\begin{array}{l}H^2\\H^2\end{array}\right\} S^2$.

Acide cyanhydrique. — Le meilleur moyen pour obtenir l'acide cyanhydrique pur consiste à faire passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, parfaitement sec, à travers un tube plein

de cyanure de mercure desséché, que l'on chauffe avec du sable chaud. On recueille dans un récipient refroidi l'acide qui se dégage :

$$\left.\begin{matrix} Hg'' \\ Cy^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = Hg''S + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cy \end{matrix}\right\}\right)$$

CYANURE DE MERCURE. ACIDE SULFHYDRIQUE. SULFURE DE MERCURE. ACIDE CYANHYDRIQUE.

A mesure que la décomposition du cyanure de mercure se fait, la masse contenue dans le tube devient noire. Pour que l'acide obtenu soit pur, on doit arrêter l'opération pendant qu'il reste encore du cyanure indécomposé, c'est-à-dire blanc, à la partie antérieure du tube; sans cette précaution, un peu d'acide sulfhydrique pourrait se dissoudre dans l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique est encore connu sous le nom d'acide prussique. C'est le poison le plus actif que l'on connaisse; une goutte de ce corps suffit pour tuer un chien; de plus, ses effets sont instantanés.

L'acide cyanhydrique bout à 26°,5 ; il se congèle dans un mélange réfrigérant formé de glace pilée et de sel marin; sa densité à 18° est de 0,6967; anhydre, l'acide prussique se conserve difficilement, surtout à la lumière. Les produits de sa décomposition n'ont pas été bien étudiés. Étendu d'eau et surtout mêlé à des acides minéraux, il se conserve beaucoup mieux; il paraît aussi que la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique tient à quelques impuretés et qu'absolument pur il peut se conserver.

En présence de la potasse et d'un sel ferreux renfermant une certaine quantité de sel ferrique, l'acide cyanhydrique donne un précipité bleu; celui-ci reste ordinairement mêlé avec de l'hydrate de fer précipité en même temps; mais ajoute-t-on de l'acide chlorhydrique, l'hydrate de fer se dissout et il reste un précipité d'un bleu très-pur, qui accuse la présence de l'acide prussique.

Sous l'influence des agents hydratants comme la potasse, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide cyanhydrique absorbe de l'eau et l'on obtient du formiate d'ammonium, ou mieux, les produits de décomposition de ce sel par le réactif employé :

$$\left.\begin{matrix} CAz \\ H \end{matrix}\right\} + 2H^2O = \left.\begin{matrix} CHO \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O$$

ACIDE CYANHYDRIQUE. EAU. FORMIATE D'AMMONIUM.

Cyanures métalliques. — L'acide cyanhydrique peut échanger son hydrogène contre un métal et donner naissance à des cyanures ; ces cyanures renferment le radical cyanogène un nombre de fois égal à celui qui exprime la valeur de substitution du métal dans le composé formé.

Les cyanures métalliques s'unissent entre eux pour former des cyanures doubles. Souvent ces cyanures sont de vrais cyanures doubles dans lesquels on peut constater, à l'aide de réactifs appropriés, les deux métaux constituants; tels sont les cyanures doubles de potassium et de cadmium, de potassium et d'argent, etc.

D'autres fois, ce sont des composés dans lesquels un des métaux ne peut plus être décelé par ses réactifs ordinaires, à moins qu'on ne détruise la molécule. On suppose, dans ce dernier cas, que l'un des métaux contribue avec le cyanogène à la constitution d'un radical composé auquel est uni l'autre métal. On désigne de tels corps par un nom qui, tout en rappelant leur composition, éloigne l'idée de les considérer comme des cyanures doubles. Ainsi l'on dit : cupro-cyanure de potassium, ferro-cyanure de sodium, platino-cyanure d'ammonium.

Les principaux composés de cet ordre sont les ferro-cyanures, les ferro-cyanides, les cobalto-cyanides, les nickelo-cyanures, les cupro-cyanures et les platino-cyanures.

Les plus importants sont les ferro-cyanures et les ferro-cyanides.

Ferro-cyanures. — Quand on précipite un sel de fer au maximum par un cyanure alcalin en excès, il se forme un précipité qui se redissout ensuite : la liqueur évaporée laisse déposer de beaux cristaux jaunes d'un composé que l'on nomme : ferro-cyanure de potassium, cyano-ferrure de potassium, prussiate jaune de potasse, etc. Ces cristaux répondent à la formule $Fe''Cy^2, 4KCy + 6aq$. Toutefois cette formule, dans laquelle ce sel est considéré comme un cyanure double, n'est point adoptable; on doit lui substituer la formule $(FeCy^6)^{iv}K^4 + 6aq$, dans laquelle le potassium est considéré comme uni au radical tétratomique $(FeCy^6)$.

Le ferro-cyanure de potassium est neutre, n'est pas vénéneux et se dissout facilement dans l'eau ; sa solution est précipitée par la plupart des solutions métalliques ; il se forme ainsi des corps qui

dérivent du ferro-cyanure potassique par la substitution d'un autre métal au potassium :

$$(\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}}\mathrm{K^4} + \left.\begin{matrix}(\mathrm{AzO^2})^2 \\ \mathrm{Pb}''\end{matrix}\right\} \mathrm{O^2} = (\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}}\mathrm{Pb^2} + 4\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{AzO^2}' \\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$

FERRO-CYANURE POTASSIQUE. — AZOTATE NEUTRE DE PLOMB. — FERRO-CYANURE DE PLOMB. — AZOTATE DE POTASSE.

Traité par l'acide chlorhydrique, le prussiate jaune de potasse échange son potassium contre de l'hydrogène, et l'on obtient des paillettes cristallines blanches d'acide ferro cyanhydrique $(\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}}\mathrm{H^4}$.

Verse-t-on une solution de cyano-ferrure de potassium ou d'acide ferro-cyanhydrique dans une solution d'un sel de fer au maximum, il se forme un précipité bleu (bleu de Prusse). Pour comprendre la constitution d'un tel corps on doit considérer que les sels ferriques renferment un double atome de fer $\mathrm{Fe^2}$, fonctionnant comme radical hexatomique. Ce double atome ne pouvant pas se substituer à moins de six atomes de potassium et le ferro-cyanure potassique n'en renfermant que quatre, la réaction s'établit entre trois molécules de ferro-cyanure et deux de sel ferrique :

$$3\left[\left.\begin{matrix}(\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}} \\ \mathrm{K^4}\end{matrix}\right\}\right] + 2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe^2} \\ (\mathrm{SO^2}'')^3\end{matrix}\right\}\mathrm{O^6}\right] = 6\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^2}'' \\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}\right)$$

FERRO-CYANURE POTASSIQUE. — SULFATE FERRIQUE. — SULFATE DE POTASSE.

$$+ \quad (\mathrm{FeCy^6})^3(\mathrm{Fe^2})^2$$

FERRO CYANURE FERRIQUE (BLEU DE PRUSSE).

Lorsqu'on remplace dans cette opération le sel ferrique par un sel ferreux, la réaction s'établit entre une molécule de ferro-cyanure et deux molécules du sel ferreux ; il se fait du cyano-ferrure ferreux :

$$(\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}}\mathrm{K^4} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^2}'' \\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^2}'' \\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}\right) + (\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}}\mathrm{Fe^2}$$

FERRO-CYANURE POTASSIQUE. — SULFATE FERREUX. — SULFATE DE POTASSE. — FERRO-CYANURE FERREUX.

Le ferro-cyanure ferreux se transforme au contact de l'air en un mélange de bleu de Prusse et de sesquioxyde de fer :

$$6[(\mathrm{FeCy^6})^{\mathrm{iv}}\mathrm{Fe^2}] + 3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{O} \\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\}\right) = 2[(\mathrm{FeCy^6})^3(\mathrm{Fe^2})^2] + 2\mathrm{Fe^2O^3}$$

CYANO-FERRURE FERREUX. — OXYGÈNE. — FERRO-CYANURE FERRIQUE (BLEU DE PRUSSE). — SESQUIOXYDE DE FER.

Dans l'industrie on prépare toujours le bleu de Prusse de cette manière. Aussi lorsqu'on veut isoler ce corps, à l'état de pureté, de celui que fournit le commerce, doit-on pulvériser ce dernier et le traiter par l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre l'oxyde ferrique qu'il renferme.

Ferri-cyanures. — Par l'action d'un courant de chlore sur la solution d'un ferro-cyanure, il se produit du chlorure de potassium, en même temps qu'un nouveau corps de couleur rouge que l'on sépare du chlorure potassique par des cristallisations répétées. Ce nouveau corps se nomme prussiate rouge de potasse, ferri-cyanure de potassium, cyano-ferride de potassium... etc.; sa formule, en l'envisageant comme un cyanure double, serait $(Fe^2Cy^6),6KCy$; mais on ne peut point le considérer comme tel; on doit l'écrire $(Fe^2Cy^{12})^{vi}K^6$, et le regarder comme résultant de l'union du potassium avec le radical hexatomique ferri-cyanogène $(Fe^2Cy^{12})^{vi}$. La réaction qui donne naissance à ce sel est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{FERRO-CYANURE POTASSIQUE.}}{2(FeCy^6)^{iv}K^4} + \underset{\text{CHLORE}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{FERRI-CYANURE DE POTASSIUM.}}{(Fe^2Cy^{12})^{vi}K^6}$$

On voit que dans cette réaction deux radicaux ferro-cyanogènes tétratomiques se sont unis en échangeant deux affinités et ont produit le groupe hexatomique $(Fe^2Cy^{12}) = 2(FeCy^6)$.

Le ferri-cyanure potassique échange par double décomposition son potassium contre d'autres métaux. Est-ce le fer qui se substitue de la sorte, on obtient un corps bleu insoluble qui a pour formule $(Fe^2Cy^{12})Fe^3$, et qui a reçu le nom de bleu de Turnbull. Ce précipité bleu, qui prend naissance lorsqu'on précipite un sel ferreux par du ferri-cyanure potassique, ne doit pas être confondu avec le bleu de Prusse, qui se forme par la réaction du ferro-cyanure de potassium sur les sels ferriques, et dont nous avons indiqué la constitution.

Les ferri-cyanures solubles ne donnent aucun précipité avec les sels ferriques.

Décomposé par l'acide sulfurique, le ferri-cyanure de plomb se transforme en sulfate de plomb et acide ferri-cyanhydrique $(Fe^2Cy^{12})^{vi}H^6$, corps qui cristallise en aiguilles brunâtres fort altérables.

Dans ces divers composés, le fer ne peut être décelé par ses réactifs habituels; de plus, ces composés font la double décomposition avec les sels métalliques et peuvent échanger leur métal contre de l'hydrogène. Enfin, ils sont neutres et non toxiques.

D'ailleurs, les vrais cyanures doubles ne renferment jamais de l'hydrogène substitué à un métal; ils sont alcalins, vénéneux, et l'on peut toujours y déceler les deux métaux qu'ils renferment. Ces différences établissent nettement que les sels dont nous venons de tracer l'histoire ne sauraient être envisagés comme des cyanures doubles.

Le cobalt forme des composés, les cyano-cobaltides, qui correspondent aux cyano-ferrides; tel est le cyano-cobaltide potassique $(Co^2Cy^{12})^{vi}K^6$. Le nickel forme, au contraire, des composés qui correspondent aux ferro-cyanures; tel est le nickelo-cyanure potassique $(NiCy^6)^{iv}K^4$.

Le zinc, le cadmium, le magnésium... etc., ne forment aucune combinaison de cet ordre. Ceci nous autorise à placer le nickel dans la série du fer et du cobalt, et non dans la série magnésienne.

Le chrome et le manganèse donnent naissance à des composés analogues aux ferri-cyanures.

Le platine donne lieu à la formation de deux ordres de composés cyanogénés: les platino-cyanures, $(PtCy^4)M'^2$ et les sesquiplatino-cyanures, $(Pt^2Cy^{10})M'4$.....

Au cuivre correspondent les cupro-cyanures $(CuCy^4)M'^2$... etc.

Éthers cyanhydriques.—Lorsqu'on traite une solution alcoolique de cyanure potassique par l'éther chlorhydrique ou bromhydrique d'un alcool, il se produit du chlorure de potassium et un éther cyanhydrique :

$$\underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CYANURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CYANURE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cy \end{matrix}\right\}}$$

Ce procédé est général; il réussit, quelle que soit l'atomicité de l'alcool dont on veut préparer l'éther cyanhydrique, et avec les alcools polyatomiques, quel que soit le degré d'éthérification que l'on cherche à obtenir. Ainsi, l'on a pu préparer, par ce moyen, aussi bien les éthers cyanhydriques du glycol que ceux de l'alcool, et, avec le premier de ces corps, aussi bien la monocyanhydrine que la dicyanhydrine.

Pour préparer les éthers cyanhydriques des alcools monoatomiques, on peut encore distiller les sels alcalins de leurs éthers acides avec du cyanure de potassium :

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ C^2H^5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}Cy\\ K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

ÉTHYL-SULFATE DE POTASSIUM. — CYANURE DE POTASSIUM. — CYANURE D'ÉTHYLE. — SULFATE POTASSIQUE.

Les éthers cyanhydriques des alcools monoatomiques soumis à l'influence des agents hydratants, comme serait une solution alcoolique de potasse bouillante, absorbent deux molécules d'eau. Ils se transforment ainsi en sels ammoniacaux d'acides appartenant à des séries supérieures d'un degré à celles dont ces éthers faisaient partie ; ou, plutôt, on obtient les sels de potasse de ces acides et un dégagement d'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ CAz\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^3H^5\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

CYANURE D'ÉTHYLE. — HYDRATE POTASSIQUE. — EAU. — PROPIONATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

Les éthers cyanhydriques des alcools polyatomiques subissent une transformation semblable. Ils absorbent autant de fois $2H^2\Theta$ qu'ils renferment de fois le radical cyanogène. Les acides auxquels ils donnent naissance appartiennent à des séries qui diffèrent de celles auxquelles appartenaient les éthers employés par un nombre de fois CH^2 égal au nombre de radicaux cyanogènes contenus dans ces éthers :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H\\ CAz\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\ HK\end{matrix}\right\}\Theta^2 + AzH^3$$

CYANHYDRINE DU GLYCOL. — POTASSE. — EAU. — LACTATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ (CAz)^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)$$

CYANURE D'ÉTHYLÈNE. — POTASSE. — EAU.

$$= \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)$$

SUCCINATE DE POTASSE. — AMMONIAQUE.

Nous avons vu ailleurs que dans la série aromatique les acides obtenus par ces procédés ne sont point les vrais homologues de ceux qui dérivent par oxydation des alcools dont on a employé les éthers. Le sont-ils dans la série des acides gras? l'expérience n'a point encore répondu d'une manière définitive.

Chlorures de cyanogène. — Si l'on abandonne du cyanure de mercure humide dans un flacon plein de chlore, il se produit du chlorure de cyanogène gazeux $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$.

$$\underset{\text{CYANURE DE MERCURE.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CHLORE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{CHLORURE DE MERCURE.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CHLORURE DE CYANOGÈNE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Le chlorure de cyanogène gazeux se solidifie par un froid de —18°, fond à —15° et entre en ébullition à — 12°, sous la pression ordinaire de l'atmosphère; l'eau en dissout 25 fois, l'éther 50 fois et l'alcool 100 fois son volume. Les solutions de chlorure de cyanogène sont fort vénéneuses. Abandonné à lui-même dans des tubes scellés à la lampe, le chlorure de cyanogène gazeux se convertit lentement en chlorure solide.

Les alcalis transforment le chlorure de cyanogène en chlorure et cyanate, ou plutôt, en chlorure, anhydride carbonique et ammoniaque, ces deux derniers corps se produisant secondairement dans l'action de l'alcali sur le cyanate formé :

$$\underset{\text{CHLORURE DE CYANOGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{POTASSE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{CYANATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

En faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique concentré et refroidi à 0°, on voit, à un certain moment, se séparer du liquide une couche plus légère, qui est une combinaison de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Ce liquide, lavé à l'eau glacée et desséché, répond à la formule Cy^2Cl^2,HCy, et bout à 20°. Si on le mêle avec de l'oxyde de mercure dans un récipient refroidi et qu'on distille ensuite en faisant passer les vapeurs sur du chlorure de calcium, on obtient un liquide volatil à 15°, solidifiable à — 5° ou — 6°, non inflammable, et dont la formule est Cy^2Cl^2. C'est le chlorure de cyanogène liquide. Ce corps se

conserve indéfiniment s'il est pur, mais si on le prépare en faisant passer du chlore dans de l'acide cyanhydrique dilué et distillant simplement, sans laver à l'eau glacée ni traiter par l'oxyde de mercure, le produit qu'on obtient se transforme promptement en chlorure de cyanogène solide.

Par l'action du chlore en excès sur l'acide cyanhydrique anhydre, au soleil, on obtient le chlorure solide Cy^3Cl^3. Ce corps forme des aiguilles brillantes d'une densité de 1,32; il fond à 140° et bout à 190°; il se dissout peu dans l'eau, mais sa solution est fort vénéneuse; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique se transforme rapidement en acide chlorhydrique et acide cyanurique :

$$\underset{\text{CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE.}}{\left.\begin{matrix} Cy^3 \\ Cl^3 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{EAU.}}{3\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)} = \underset{\text{ACIDE CYANURIQUE.}}{\left.\begin{matrix} Cy^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{3\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)}$$

Cette transformation est instantanée en présence d'un alcali.

Bromure et iodure de cyanogène $\left.\begin{matrix} Cy \\ Br \end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix} Cy \\ I \end{matrix}\right\}$ — On obtient ces corps en soumettant le cyanure de mercure à l'action du brome ou de l'iode. Les équations qui rendent compte de leur formation sont identiques avec celle que nous avons donnée pour expliquer la production du chlorure gazeux, à cela près qu'au lieu de chlore c'est le brome ou l'iode qui y entrent.

Les propriétés chimiques de l'iodure et du bromure de cyanogène sont les mêmes que celles du chlorure gazeux. Les bromures et iodures condensés ne sont pas connus.

Le bromure de cyanogène est solide; il fond à + 4°, selon les uns, et à des températures plus élevées selon d'autres. Cela semblerait indiquer l'existence de plusieurs bromures différents qui auraient été confondus.

L'iodure se volatilise sans résidu à + 45°.

Acide cyanique $\left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$. — On obtient du cyanate de potasse en chauffant, sur un plat de tôle, du ferro-cyanure de potassium desséché, mêlé à du peroxyde de manganèse. On reprend ensuite par l'alcool bouillant. Le liquide filtré dépose du cyanate de potasse en se refroidissant. Dans cette réaction, le ferro-cyanure se transforme

d'abord, sous l'influence de la chaleur, en cyanure potassique et carbure de fer, et le cyanure potassique s'oxyde ensuite aux dépens du peroxyde de manganèse :

$$2\left(\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}\Theta\right)$$

CYANURE DE POTASSIUM. OXYGÈNE. CYANATE POTASSIQUE.

Il n'est pas possible d'extraire l'acide cyanique des cyanates; mais on obtient cet acide en distillant l'acide cyanurique dans une petite cornue :

$$\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\Big\}\Theta^3 = 3\left(\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)$$

ACIDE CYANURIQUE. ACIDE CYANIQUE.

Abandonné à lui-même, cet acide se convertit en une masse blanche et solide qui porte le nom de cyamélide; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. La cyamélide se transforme de nouveau en acide cyanique par la distillation.

Les alcalis transforment l'acide cyanique en cyanates ; mais si l'on chauffe ces derniers sels avec un excès de base, ils se dédoublent en carbonate alcalin et ammoniaque :

$$\begin{matrix}\mathrm{C}Az\\K\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}\mathrm{C}\Theta''\\K^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2 + AzH^3$$

CYANATE DE POTASSE. POTASSE. EAU. CARBONATE POTASSIQUE. AMMONIAQUE

Sous l'influence de l'eau, l'acide cyanique subit une décomposition analogue ;

$$\begin{matrix}\mathrm{C}Az\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = \mathrm{C}\Theta^2 + AzH^3$$

ACIDE CYANIQUE. EAU. ANHYDRIDE CARBONIQUE. AMMONIAQUE.

Dans ce cas, il se produit aussi de l'urée, par suite de l'action secondaire que l'ammoniaque formée exerce sur l'acide cyanique non encore décomposé.

L'action de l'acide cyanique sur les alcools donne lieu, non pas à la formation d'éthers cyaniques, mais à la formation d'éthers d'un acide qui a pour formule $\mathrm{C}^2H^4Az^2\Theta^3$, et qu'on désigne sous le nom d'acide allophanique.

On obtient les vrais éthers cyaniques en distillant le sel alcalin d'un éther acide avec du cyanate de potasse :

$$\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cy\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Cyanate de potasse. Éthyl-sulfate de potasse. Sulfate de potasse. Cyanate d'éthyle.

Les éthers cyaniques subissent, sous l'influence des alcalis, une décomposition analogue à celle que subit l'acide cyanique; seulement, comme l'hydrogène typique de cet acide est ici remplacé par un radical d'alcool, l'ammoniaque qui prend naissance renferme un radical alcoolique substitué à un atome d'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanate d'éthyle. Potasse. Carbonate de potasse. Éthylamine.

Acide cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^{3'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. — Le meilleur procédé pour obtenir ce corps consiste, d'après M. Wurtz, à soumettre l'urée en fusion à l'action d'un courant de chlore sec :

$$3CH^4Az^2O + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Urée. Chlore.

$$= \left.\begin{matrix}(CAz)^{3'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}$$

Acide cyanurique. Acide chlorhydrique. Chlorure ammonique. Azote.

On dissout le chlorure d'ammonium dans l'eau froide, et on fait ensuite cristalliser l'acide cyanurique dans l'eau bouillante.

Sous l'influence des agents d'hydratation, l'acide cyanurique se convertit, comme l'acide cyanique, en anhydride carbonique et ammoniaque.

Les éthers cyanuriques s'obtiennent comme les éthers cyaniques, c'est-à-dire par l'action des sels des éthers acides sur les cyanurates. Les alcalis les décomposent, avec production d'un carbonate alcalin et d'une ammoniaque composée. La réaction est la même qu'avec les éthers cyaniques ; mais l'acide cyanurique fournit 3 molécules

le chacun de ses produits de décomposition, là où l'acide cyanique n'en fournit qu'une.

Acide dicyanique. — Entre l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ et l'acide yanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$, on pouvait aisément prévoir l'existence d'un utre acide, l'acide dicyanique $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. M. Poensgen a récemment réalisé cette hypothèse.

Pour obtenir l'acide dicyanique, on chauffe l'urée à 140° avec de iodure de cyanogène; il se produit ainsi de la cyanurée :

$$\underset{\text{URÉE.}}{\mathrm{GH^4Az^2\Theta}} + \underset{\text{IODURE DE CYANOGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{GAz}\\\mathrm{I}\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{CYANURÉE.}}{\mathrm{GH^3(GAz)Az^2\Theta}} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{I}\end{matrix}\right\}}$$

La cyanurée, étant ensuite soumise à l'action de l'acide azoteux, e transforme en eau, azote et acide dicyanique :

$$\underset{\text{CYANURÉE.}}{\mathrm{H^3(GAz)Az^2\Theta}} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{Az\Theta}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{AZOTE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\\\mathrm{Az}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ACIDE DICYANIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{(GAz)^2}\\\mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2}$$

L'acide dicyanique est un acide bibasique qui a une grande tenance à former des sels acides ; sous l'influence des agents hyratants, il se détruit en donnant deux molécules d'anhydride rbonique et deux molécules d'ammoniaque; il subit, par conséuent, une transformation tout à fait analogue à celles que subissent s acides cyanique et cyanurique.

Acide sulfo-cyanique (improprement sulfo-cyanhyrique) $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. — On obtient les sulfocyanates alcalins en chauffnt un cyanure avec du soufre :

$$\underset{\text{CYANURE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{SOUFRE.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{S}\\\mathrm{S}\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{SULFOCYANATE DE POTASSIUM.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}\right)}$$

On peut ensuite, à l'aide des sulfo-cyanates alcalins, préparer les ulfo-cyanates des métaux proprement dits, par double décompotion.

En décomposant le sulfo-cyanate de mercure par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide sulfo-cyanique.

Cet acide et ses sels colorent en rouge de sang les sels ferriques, par suite de la formation du sulfo-cyanate ferrique.

L'acide sulfo-cyanique est très-instable, même lorsqu'il est dilué. Lorsqu'il est sec, il est plus instable encore, et se décompose en acides cyanhydrique et persulfo-cyanhydrique :

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} S\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} S^2, \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S}$$

ACIDE SULFO-CYANIQUE. — ACIDE CYANHYDRIQUE. — ACIDE PERSULFO-CYANHYDRIQUE.

Humide, il se transforme tantôt en anhydride carbonique, sulfure de carbone et ammoniaque :

$$2\left(\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\} S\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) = CO^2 + CS^2 + 2AzH^3$$

ACIDE SULFOCYANIQUE. — EAU. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — SULFURE DE CARBONE. — AMMONIAQUE.

tantôt en anhydride carbonique hydrogène sulfuré et ammoniaque:

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\} S + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) = CO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S + AzH^3$$

ACIDE SULFOCYANIQUE. — EAU. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — HYDROGÈNE SULFURÉ. — AMMONIAQUE.

Sous l'influence prolongée de l'hydrogène sulfuré, il donne de l'ammoniaque et du sulfure de carbone :

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} Az + CS^2$$

ACIDE SULFO-CYANIQUE. — HYDROGÈNE SULFURÉ. — AMMONIAQUE. — SULFURE DE CARBONE.

Cette réaction est analogue à celle qui se produit lorsqu'on fait agir l'eau sur l'acide cyanique.

Le chlore et l'acide azotique occasionnent dans l'acide sulfo-cyanique et dans la solution des sulfo-cyanates un précipité jaune de persulfo-cyanogène :

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} S\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} S^2, \quad \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} S}$$

ACIDE SULFO-CYANIQUE. — CHLORE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — PERSULFO-CYANOGÈNE.

Acide sélénio-cyanique. — On obtient le sélénio-cyanate potassique en calcinant le cyanure potassique avec du sélénium. La solution de ce sel, versée dans celle d'un sel de plomb, donne un précipité de sélénio-cyanate de plomb; ce dernier, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide sélénio-cyanique. L'acide sélénio-cyanhydrique est très-instable, mais les produits de décomposition auxquels il donne naissance sont imparfaitement connus.

Amides cyaniques. — La cyanamide $\left.\begin{matrix}Cy\\H^2\end{matrix}\right\}Az$ se prépare par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'ammoniaque en solution éthérée; du chlorure d'ammonium se dépose et de la cyanamide reste dissoute; on l'obtient en évaporant l'éther au bain-marie :

$$\underset{\text{CHLORURE DE CYANOGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{CHLORURE D'AMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{CYANAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

La cyanamide donne, sous l'influence des alcalis, de l'ammoniaque et les produits de décomposition des cyanates (anhydride carbonique et ammoniaque).

La cyanamide chauffée à 150° se transforme en un alcali polymère, la mélanine $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$. — Le même alcali se produit encore lorsqu'on soumet à l'action de la potasse bouillante un corps neutre dont il est isomère, le mélam. Le mélam reste comme résidu lorsqu'on décompose le sulfo-cyanate d'ammonium par la chaleur.

La mélamine, soumise à l'action prolongée des alcalis bouillants, dégage de l'ammoniaque et se transforme successivement en amméline, ammélide et acide cyanurique :

$$\underset{\text{MÉLAM ET MÉLAMINE.}}{\left.\begin{matrix}(CAz)^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3} + \underset{\text{POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{AMMÉLINE.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CAz)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2\\\left.H^2\right\}\Theta\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{AMMÉLINE.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CAz)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2\\\left.H^2\right\}\Theta^2\end{matrix}} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{AMMÉLIDE.}}{\begin{matrix}\left.(CAz)^3\right\}Az\\\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{AMMÉLIDE.}}{\begin{matrix}(\mathrm{CAz})^3\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\left\}\begin{matrix}Az\\ \Theta^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{ACIDE CYANURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}(\mathrm{CAz})^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}$$

On obtient un corps qui n'est autre que l'amélide sulfurée $\begin{matrix}(\mathrm{CAz})^3\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\left\}\begin{matrix}Az\\ S^2\end{matrix}\right.$, par suite d'une réaction très-compliquée, lorsqu'on fait dissoudre le persulfo-cyanogène dans le sulfhydrate de potassium; on donne à ce corps le nom d'acide sulfo-mellonique.

En faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène solide, on obtient un corps qui représente de la mélamine, dont un groupe AzH^2 aurait été remplacé par Cl. C'est la chloro-cyanamide $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^3\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az^2.\\ \\ \end{matrix}$ Cl

$$\underset{\text{CHLORURE DE CYANOGÈNE}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\ Cl^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{CHLORURE AMMONIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{CHLORO-CYANAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2 \atop Cl}$$

La dicyanamide $AzCy^2H$, n'est pas connue, mais beaucoup de composés cyaniques donnent, par l'action d'une forte chaleur, un résidu jaune qui est formé par la condensation de trois molécules de dicyanamide en une. C'est l'hydro-mellon $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ Cy^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$. M Liebig, à qui est due la découverte de ce corps, le croyant exempt d'hydrogène, le représentait par la formule $(C^3Az^4) = n(AzCy^3)$ et le désignait sous le nom de mellon; mais Gerhardt, Laurent et Wœlkel ont positivement démontré que ce corps renferme de l'hydrogène et répond à la formule $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ Cy^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$.

Chauffé avec du potassium, l'hydro-mellon échange H^2 contre K^2 et donne du mellonure potassique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ Cy^3\\ K^2\\ H\end{matrix}\right\}Az^3$.

La potasse concentrée et bouillante transforme l'hydro-mellon en cyamellurate de potasse et ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix} Cy^3 \\ Cy^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \begin{matrix} \left.\begin{matrix} Cy^2 \\ Cy^2 \\ Cy^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \\ \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \end{matrix}$$

HYDRO-MELLON. EAU. AMMONIAQUE. ACIDE CYAMÉLURIQUE.

Tricyanamide. — La tricyanamide $AzCy^3$, n'a point été obtenue jusqu'ici, et l'on ne connaît aucun polymère de ce corps.

Constitution des composés cyanogénés. — Jusqu'à présent nous avons admis que tous ces corps renferment le radical cyanogène et nous avons construit leurs formules rationnelles conformément à cette hypothèse. De fait, les formules ainsi construites sont utiles, en ce sens qu'elles rendent compte d'un grand nombre de réactions et qu'elles sont d'un grande simplicité.

Toutefois il est certaines réactions dont elles ne rendent pas compte. De ce nombre est la transformation de l'acide cyanique en ammoniaque et anhydride carbonique. De plus, si l'on admet dans tous les composés de cette classe l'existence du radical cyanogène $\text{C}Az$, on ne comprend plus la propriété qu'ils ont de s'unir à eux-mêmes en formant des molécules complexes. Les radicaux polyatomiques ont seuls, en effet, la puissance de souder diverses molécules entre elles.

On peut se rendre compte de cette propriété de se condenser qu'ont les composés cyanogénés, et de la transformation de l'acide cyanique en ammoniaque et anhydride carbonique en adoptant pour les corps de ce groupe d'autres formules rationnelles. Dans ces nouvelles formules les composés cyanogénés sont envisagés comme dérivant tous du type ammoniaque, dont l'hydrogène serait remplacé tantôt par le radical carbonyle $\text{C}\Theta''$, tantôt par le carbone C^{iv}, tantôt par le carbone fonctionnant avec une valeur de substitution égale à deux.

Outre les avantages indiqués plus haut, ces formules en ont un autre : elles font rentrer tous ces corps dans le groupe carbonique, et l'on n'est plus obligé d'admettre pour eux un groupe particulier qui n'a ni homologues ni isologues. Toutefois, comme les formules

où l'on admet le radical cyanogène sont plus simples, nous avon cru devoir les conserver pour l'exposition.

Nous placerons maintenant en regard, dans le tableau qui suit, le deux systèmes de formules rationnelles des composés cyanogéné connus :

FORMULES OU L'ON ADMET LE RADICAL CYANOGÈNE $Cy = \mathrm{C}Az$	FORMULES OU L'ON N'ADMET PAS LE RADICAL CYANOGÈNE
$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}Az\\\mathrm{C}Az\end{matrix}\right\}$ CYANOGÈNE LIBRE.	$\mathrm{C}^{2vi}\}Az^{2}$ CYANOGÈNE.
$\left.\begin{matrix}Cy^{n}\\Cy^{n}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}Az^{n}\\\mathrm{C}Az^{n}\end{matrix}\right\}$ PARA-CYANOGÈNE.	$(\mathrm{C}^{2vi})^{n}\}(Az^{2})^{n}$ PARA-CYANOGÈNE.
$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}Az\\H\end{matrix}\right\}$ ACIDE CYANHYDRIQUE.	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}''\\H\end{matrix}\right\}Az$ ACIDE CYANHYDRIQUE.
$\left.\begin{matrix}Cy\\M'\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}Az\\M\end{matrix}\right\}$ CYANURES SIMPLES.	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}''\\M'\end{matrix}\right\}Az$ CYANURES SIMPLES.
$\left.\begin{matrix}Cy^{n}\\M^{n}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}Az^{n}\\M^{n}\end{matrix}\right\}$ CYANURES DE RADICAUX POLYATOMIQUES.	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}''n\\M^{n}\end{matrix}\right\}Az$ CYANURES DE RADICAUX POLYATOMIQUES.
$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^{2}H^{4}.\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Cy $= \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^{2}H^{4}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $\mathrm{C}Az$ CYANHYDRINES.	$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^{2}H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\\mathrm{C}''\end{matrix}\right\}Az$ CYANHYDRINES.
$\left.\begin{matrix}(FeCy^{6})^{iv}\\M^{4}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(Fe\mathrm{C}Az)^{6}\\M^{4}\end{matrix}\right\}$ FERRO-CYANURES.	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}''^{2}Fe''\\\mathrm{C}''^{2}M'^{2}\\\mathrm{C}''^{2}M'^{2}\end{matrix}\right\}Az^{6}$ FERRO-CYANURES.
$\left.\begin{matrix}(Fe^{2}Cy^{12})\\M^{6}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}[Fe^{2}(\mathrm{C}Az)^{12}]\\M^{6}\end{matrix}\right\}$ FERRI-CYANURES.	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}''^{4}M^{2}\\\mathrm{C}''^{4}M^{2}\\\mathrm{C}''^{4}M^{2}\end{matrix}\right\}Fe^{2vi}\}Az^{12}$ FERRI-CYANURES.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX.

$$\left.\begin{matrix}Cy^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\ Cl^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}Az)^3\\ Cl^3\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\ Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ Br\end{matrix}\right\}$$

BROMURE DE CYANOGÈNE.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\ I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ I\end{matrix}\right\}$$

IODURE DE CYANOGÈNE.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ} = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$$

ACIDE CYANIQUE.

$$\left.\begin{matrix}Cy^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\text{Θ}^2 = \left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}Az)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\text{Θ}^2$$

ACIDE DICYANIQUE.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\text{Θ}^3 = \left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}Az)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\text{Θ}^3$$

ACIDE CYANURIQUE.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

CYANAMIDE.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3 = \left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}Az)^3\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

MÉLAMINE.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy^2\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2\\ \left.\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}Az)^2\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2\\ \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}Az\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}\end{matrix}\right\}$$

AMMÉLINE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}''\\ Cl\end{matrix}\right\}Az$$

CHLORURE DE CYANOGÈNE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}''^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}''^3\\ Cl^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}''\\ Br\end{matrix}\right\}Az$$

BROMURE DE CYANOGÈNE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}''\\ I\end{matrix}\right\}Az$$

IODURE DE CYANOGÈNE.

$$\left.\begin{matrix}\text{ꞒΘ}''\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

ACIDE CYANIQUE (CARBIMIDE).

$$\left.\begin{matrix}\text{ꞒΘ}''\\ \text{ꞒΘ}''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

ACIDE DICYANIQUE (DICARBO-DIAMIDE).

$$\left.\begin{matrix}\text{ꞒΘ}''\\ \text{ꞒΘ}''\\ \text{ꞒΘ}''\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

ACIDE CYANURIQUE (TRICARBO-TRIAMIDE).

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^{iv}\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

CYANAMIDE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^{iv}\\ \text{Ꞓ}^{iv}\\ \text{Ꞓ}^{iv}\\ H^6\end{matrix}\right\}Az^6$$

MÉLAMINE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^{iv}\\ \text{Ꞓ}^{iv}\\ \text{ꞒΘ}\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^5$$

AMMÉLINE.

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cy}\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{Az}\\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{Cy}^2\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{O}^2\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{Az}\\ \left.\begin{array}{r}(\mathrm{CAz})^2\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{O}^2\end{array}\right\}$$

AMMÉLIDE.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{CO}'')^2\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{H}^4\end{array}\right\}\mathrm{Az}^4$$

AMMÉLIDE.

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cy}\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{Az}\\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{Cy}^2\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{S}^2\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{Az}\\ \left.\begin{array}{r}(\mathrm{CAz})^2\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\mathrm{S}^2\end{array}\right.$$

ACIDE SULFO-MELLONIQUE.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{CS}'')^2\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{H}^4\end{array}\right\}\mathrm{Az}^4$$

ACIDE SULFO-MELLONIQUE.

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cy}^3\\ \mathrm{H}^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{Az}^2\\ \mathrm{Cl}\end{array} = \left.\begin{array}{r}(\mathrm{CAz})^3\\ \mathrm{H}^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{Az}^2\\ \mathrm{Cl}\end{array}$$

CHLORO-CYANAMIDE.

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}''\mathrm{H}^3\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\mathrm{Cl}\end{array}\right\}\mathrm{Az}^2$$

CHLORO-CYANAMIDE.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{Cy}^2)^3\\ \mathrm{H}^3\end{array}\right\}\mathrm{Az}^3 = \left.\begin{array}{r}[(\mathrm{CAz})^2]^3\\ \mathrm{H}^3\end{array}\right\}\mathrm{Az}^3$$

HYDRO-MELLON.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^2\mathrm{H}\\ (\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^2\mathrm{H}\\ (\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^2\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}^9$$

HYDRO-MELLON.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{Cy}^2)^3\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{M}^2\end{array}\right\}\mathrm{Az}^3 = \left.\begin{array}{r}[(\mathrm{CAz})^2]^3\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{M}^2\end{array}\right\}\mathrm{Az}^3$$

MELLONURES.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^2\mathrm{H}\\ (\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^2\mathrm{M}\\ (\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^2\mathrm{M}\end{array}\right\}\mathrm{Az}^9$$

MELLONURES.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{Cy}^2)^3\\ \mathrm{H}^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{Az}^2\\ \mathrm{O}^2\end{array} = \left.\begin{array}{r}[(\mathrm{CAz})^2]^3\\ \mathrm{H}^4\end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{Az}^2\\ \mathrm{O}^2\end{array}$$

ACIDE CYAMELLURIQUE

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{CO}'')^2,\mathrm{H}^4\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\end{array}\right\}\mathrm{Az}^8$$

ACIDE CYAMELLURIQUE.

$$\mathrm{Cy}^3\mathrm{Az}^3 = (\mathrm{CAz})^3\mathrm{Az}^3$$

TRICYANAMIDE INCONNUE.

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{C}^{\mathrm{IV}}\end{array}\right\}\mathrm{Az}^4$$

TRICYANAMIDE INCONNUE.

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cy}^3\\ \mathrm{Cy}^3\\ \mathrm{Cy}^3\end{array}\right\}\mathrm{Az}^9 = \left.\begin{array}{r}(\mathrm{CAz})^3\\ (\mathrm{CAz})^3\\ (\mathrm{CAz})^3\end{array}\right\}\mathrm{Az}^9$$

POLYMÈRE INCONNU DE LA TRICYANAMIDE.

$$\left.\begin{array}{r}(\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^3\\ (\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^3\\ (\mathrm{C}^{\mathrm{IV}})^3\end{array}\right\}\mathrm{Az}^{12}$$

POLYMÈRE INCONNU DE LA TRICYANAMIDE.

On peut se servir indistinctement de l'un ou de l'autre systèm de formules, selon les réactions que l'on veut représenter. Veut-on par exemple, indiquer les rapports qui existent entre le cyanogèn

libre, l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique et la cyanamide, il sera bon d'employer les formules où l'on admet le radical cyanogène. Veut-on, au contraire, se rendre compte de la transformation de l'acide cyanique en ammoniaque et anhydride carbonique sous l'influence des agents d'hydratation ou bien de la formation de l'urée (carbo-diamide) au moyen de l'acide cyanique et de l'ammoniaque, les formules où l'on n'admet pas le radical cyanogène sont préférables :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{CO}''\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}$$

CARBIMIDE. (ACIDE CYANIQUE.) — EAU. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — AMMONIAQUE.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}^2$$

CARBIMIDE (ACIDE CYANIQUE). — AMMONIAQUE. — URÉE (CARBO-DIAMIDE).

Il ne faut jamais perdre de vue, en effet, que les formules rationnelles indiquent non la constitution intime des corps, mais leurs réactions, et que, par suite, pour représenter deux systèmes de réactions distinctes d'un même corps, on peut employer deux formules rationnelles différentes.

AMIDES CARBONIQUES

Lorsque nous nous sommes occupés de l'acide lactique et des acides analogues, nous avons dit qu'outre deux monamides isomères, chacun de ces acides doit pouvoir donner naissance à une diamide, mais que jusqu'à ce jour aucune de ces diamides n'a pu être préparée. Nous avons vu de plus que l'acide carbonique, le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique, diffère de ses homologues ; qu'il est, non comme ces derniers diatomique et monobasique, mais bien diatomique et bibasique.

Or, les acides diatomiques et bibasiques sont capables de donner facilement des diamides neutres, des acides amiques et des imides.

Nous pouvons donc concevoir trois dérivés ammoniacaux de l'acide carbonique : $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$.

1° L'acide carbamique.. $\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]'\\ \quad\mathrm{H^2}\end{array}\right\}\mathrm{Az}.$

2° La carbimide. . . . $\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}.$

3° La carbo-diamide.. . $\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right\}\mathrm{Az^2}.$

On peut même concevoir d'autres dérivés, appartenant à des types plus condensés, tels que la dicarbo-triamide, $\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{CO''}\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right\}\mathrm{Az^3}$, etc.

L'acide carbamique n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état de liberté, mais il se forme un sel ammoniacal de cet acide lorsqu'on fait agir l'anhydride carbonique sur le gaz ammoniac :

$$\underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{\mathrm{CO''O}} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2\mathrm{AzH^3}} = \underset{\text{CARBAMATE D'AMMONIUM.}}{\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{AzH^4}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]\\ \qquad\mathrm{H}\\ \qquad\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}}$$

On connaît aussi des corps qui diffèrent seulement de l'acide carbamique par la substitution d'un radical d'alcool ou de phénol à un atome d'hydrogène. Tel est l'acide phényl-carbamique ou anthranilique $\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\right]\\ \quad\mathrm{C^6H^5}\\ \quad\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az}$, que l'on obtient par l'action de la potasse sur l'indigo.

L'imide carbonique $\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{Az^2}$ n'est autre que l'acide cyanique.

La carbo-diamide $\left.\begin{array}{l}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{H^4}\end{array}\right\}\mathrm{Az}$ existe également, c'est l'urée. Dans la carbo-diamide, les quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux d'acides ou d'alcools; il se produit alors ce que l'on désigne sous le nom d'urées composées.

Enfin, la dicarbo-triamide $\left.\begin{array}{l}\mathrm{(CO'')^2}\\ \mathrm{H^5}\end{array}\right\}\mathrm{Az^3}$ existe aussi, c'est le *biuret*,

qui prend naissance lorsqu'on fait agir pendant quelque temps sur l'urée une température de 170°.

De toutes les amides carboniques, les seules qui présentent un grand intérêt sont la carbo-diamide et ses dérivés, c'est-à-dire les urées, en comprenant sous ce titre général l'urée simple et les urées composées.

URÉES

URÉE SIMPLE.

L'urée existe toute formée dans l'urine, d'où on peut l'extraire par le procédé suivant :

On évapore l'urine au sixième environ de son volume, puis on ajoute au liquide sirupeux de l'acide azotique bien privé de produits nitreux. Il se forme un composé d'acide azotique et d'urée peu soluble (nitrate d'urée) qui se précipite en même temps que des matières colorantes. On recueille ce précipité sur un filtre, on le fait dissoudre dans de l'eau bouillante chargée de noir animal en poudre, et l'on filtre la liqueur chaude. Par le refroidissement l'azotate d'urée se dépose parfaitement blanc. Pour extraire l'urée de ce sel, on le dissout dans l'eau bouillante et l'on ajoute du carbonate de baryte à la solution, on filtre pour séparer l'excès de carbonate barytique et l'on fait cristalliser; l'azotate de baryte cristallise d'abord et l'urée ensuite. Pour débarrasser l'urée des dernières traces d'azotate de baryte, on la fait cristalliser dans l'alcool, qui ne dissout pas ce dernier sel.

L'urée peut aussi être obtenue par voie synthétique et par des procédés très-divers.

Premier procédé. — On combine l'acide cyanique à l'ammoniaque, ou, ce qui revient au même, on mêle des solutions de sulfate ammonique et de cyanate potassique; l'urée se produit alors par double décomposition :

$$\underset{\text{ACIDE CYANIQUE.}}{\left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}} = \underset{\text{URÉE.}}{\left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{H}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2}$$

Ce mode de préparation est très-facile à comprendre, si l'on re-

marque que l'acide cyanique est une imide carbonique. Nous avons vu ailleurs, en effet, que les imides dérivent des diamides (voir Amides) par élimination d'ammoniaque, et que, par contre, on doit pouvoir préparer les diamides en fixant de l'ammoniaque sur les imides.

Deuxième procédé. — On fait agir l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2(AzH^3) = \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

CARBONATE D'ÉTHYLE. AMMONIAQUE. URÉE. ALCOOL.

Les deux corps doivent être chauffés pendant un certain temps dans un tube fermé à la lampe.

Troisième procédé. — L'urée se produit encore dans la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de carbonyle; du chlorure d'ammonium prend naissance en même temps. On sépare ces deux corps au moyen de l'alcool absolu, qui dissout seulement l'urée :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + 4AzH^3 = 2\left(\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

CHLORURE DE CARBONYLE. AMMONIAQUE. CHLORURE D'AMMONIUM. URÉE.

Quatrième procédé. — M. Williamson obtient de l'urée en chauffant de l'oxamide avec de l'oxyde de mercure sur une lampe à alcool, jusqu'à ce que la masse devienne grisâtre, reprenant par l'eau bouillante, filtrant et faisant cristalliser :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + Hg''O = Hg'' + CO^2 + \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

OXAMIDE. OXYDE DE MERCURE. MERCURE. ANHYDRIDE CARBONIQUE. URÉE.

Cinquième procédé. — L'urée paraît se produire lorsqu'on chauffe une solution de sulfo-cyanate d'ammonium avec de l'oxyde d'argent :

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ (AzH^4) \end{matrix}\right\} Az + Ag^2O = Ag^2S + \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^2$$

SULFO-CYANATE AMMONIQUE. OXYDE D'ARGENT. SULFURE D'ARGENT. URÉE.

Cette réaction donne peu de produit, parce que l'urée se détruit sous l'influence simultanée de l'eau et de la chaleur en même temps qu'elle se forme.

Sixième procédé. — On donne naissance au nitrate d'urée, et par suite à l'urée, en versant de l'acide azotique dans une solution éthérée de cyanamide :

$$\underset{\text{CYANAMIDE.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{URÉE.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Septième procédé. — L'urée se produit encore dans une foule de réactions : par l'action des alcalis sur la créatine, de l'acide azotique sur l'allantoïne, des oxydants sur l'acide urique, de l'acide sulfhydrique sur le fulminate de cuivre ammoniacal, etc.

Propriétés. — 1° L'urée cristallise en prismes à base carrée ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

2° Mise en contact avec certains sels qui renferment de l'eau de cristallisation, elle en sépare cette eau et la masse de solide devient pâteuse. Cette action est d'autant plus singulière que l'urée n'est point avide d'humidité.

3° Sous l'influence de la chaleur, l'urée fond d'abord, puis dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu de biuret; si l'on chauffe plus fort, ce dernier perd à son tour de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque et se transforme en ammélide :

$$2\underset{\text{URÉE.}}{\left(\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right)} = \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{BIURET.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}$$

$$2\underset{\text{BIURET.}}{\left(\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3\right)} = \underset{\text{AMMÉLIDE.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^4} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2AzH^3}$$

4° Le chlore décompose une solution aqueuse d'urée en anhydride carbonique, azote et acide chlorhydrique; mais si l'on fait passer du chlore sec sur de l'urée fondue, il se produit de l'acide chlorhydrique,

de l'acide cyanurique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :

$$\left.\begin{matrix} \text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + \left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{O} + 3\left(\left.\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\}\right)$$

URÉE. EAU. CHLORE.

$$= \text{CO}^2 + \left.\begin{matrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\}\right)$$

ANHYDRIDE CARBONIQUE. AZOTE. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$3\left(\left.\begin{matrix} \text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix}\right\}\text{Az}^2\right) + 3\left(\left.\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\}\right)$$

URÉE. CHLORE.

$$= \left.\begin{matrix} (\text{CO}'')^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix}\right\}\text{Az}^3 + 5\left(\left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} \text{AzH}^4 \\ \text{Cl} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{matrix}\right\}$$

ACIDE CYANURIQUE. ACIDE CHLORHYDRIQUE. CHLORURE D'AMMONIUM. AZOTE.

5° L'urée, chauffée avec de l'eau à une température de 140°, dans un tube scellé à la lampe, absorbe deux molécules de ce liquide et se transforme en carbonate d'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix} \text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{O}\right) = \left.\begin{matrix} \text{CO}'' \\ (\text{AzH}^4)^2 \end{matrix}\right\}\text{O}^2$$

URÉE. EAU. CARBONATE AMMONIQUE.

Une réaction analogue a lieu lorsqu'on abandonne l'urée en présence des ferments organiques qui se produisent dans l'urine, ou lorsqu'on traite l'urée par les acides ou les alcalis bouillants. Dans ce dernier cas, au lieu de carbonate d'ammoniaque on obtient les produits de décomposition de ce sel par les alcalis ou les acides.

6° L'acide azoteux transforme l'urée en anhydride carbonique, eau et azote :

$$\left.\begin{matrix} \text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} \text{AzO} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{O}\right)$$

URÉE. ACIDE AZOTEUX.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{matrix}\right\}\right) + \text{CO}'',\text{O} + 3\left(\left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{O}\right)$$

AZOTE. ANHYDRIDE CARBONIQUE. EAU.

Ces deux dernières réactions de l'urée pouvaient être prévues elles sont identiques à celles qui se produisent avec toutes les amides.

7° Un mélange de dissolutions d'urée et d'azotate d'argent se convertit par l'évaporation en nitrate d'ammoniaque et cyanate d'argent. Ce fait n'a rien qui doive surprendre, puisque, tout en ne présentant point les propriétés des cyanates ni celles des sels ammoniacaux, l'urée présente la composition du cyanate d'ammonium :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{URÉE.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} AzO^{2\prime} \\ Ag \end{matrix}\right\} O}_{\text{AZOTATE D'ARGENT.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} CO'' \\ Ag \end{matrix}\right\} Az}_{\text{CYANATE D'ARGENT.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} AzO^{2\prime} \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O}_{\text{AZOTATE AMMONIQUE.}}$$

8° L'urée s'unit directement aux acides à la manière des alcaloïdes; elle ne se combine cependant ni à l'acide lactique, ni à l'acide urique, ni à l'acide hippurique.

Bien que dérivant de deux molécules d'ammoniaque, l'urée manifeste des tendances mono-acides. Une seule molécule d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique suffit pour la saturer.

L'urée peut aussi s'unir, au lieu d'acides, à des sels proprement dits; ainsi, à côté de l'azotate d'urée $CH^4Az^2O,AzHO^3$, il existe une combinaison d'urée et d'azotate sodique $CH^4Az^2O,AzNaO^3$; à côté du chlorhydrate d'urée CH^4Az^2O,HCl, se trouve le chlorure de sodium et d'urée $CH^4Az^2O,NaCl$... etc.

9° L'urée se combine également à certains oxydes métalliques, comme l'oxyde de mercure ou l'oxyde d'argent ; on connaît, par exemple, les composés $CH^4Az^2O,Hg''O$; $(CH^4Az^2O)^2(Hg''O)^3$; $CH^4Az^2O,(Hg''O)^2$; $(CH^4AzO)^2(Ag^2O)^3$.

Dosage de l'urée contenue dans l'urine. — Nous ne donnerons pas toutes les méthodes qui ont été proposées, mais seulement celles qui conduisent à des résultats exacts.

1° M. Heintz pèse une quantité d'urine fraîche et froide dans un verre de 25 cent. cubes de capacité et en fait deux parts. La première qui pèse de 6 à 8 gr. est abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un lieu frais avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique; l'acide urique se dépose et on le sépare par une simple filtration. Au liquide filtré que l'on place dans un creuset de platine, on ajoute 6 gr. d'acide sulfurique, et l'on évapore doucement jusqu'à ce que le dégage-

ment de gaz s'établisse. On recouvre alors le creuset avec un verre de montre pour éviter les projections et l'on chauffe jusqu'à ce que les vapeurs d'acide remplissent ce creuset. On peut sans danger porter la température à 180°.

Lorsque la réaction est terminée, on filtre, on reçoit le liquide et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine et l'on évapore presque à siccité. On ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de platine. On recueille le précipité sur un filtre, et après l'avoir bien lavé, on le dessèche et on le pèse. Le poids se compose du poids du chlorure double d'ammonium et de platine provenant du sulfate d'ammoniaque formé aux dépens de l'urée, et des sels ammoniacaux existant dans l'urine, et du poids du chlorure double de platine et de potassium provenant des sels de potasse que l'urine renfermait.

La seconde portion de l'urine est directement précipitée par le bichlorure de platine. On recueille et on lave le précipité avec les précautions ordinaires; il contient les chlorures doubles formés aux dépens des sels potassiques et ammoniacaux de l'urine. Il est évident que si on défalque son poids (rapporté, bien entendu par le calcul au même poids d'urine) de celui du premier précipité, la différence donne la quantité de chlorure ammoniaco-platinique qui provient de l'urée. On peut ensuite calculer facilement le poids de l'urée décomposée, sachant que deux molécules de chlorure double correspondent à une molécule d'urée.

2° M. Bunsen conseille de chauffer un poids connu d'urine entre 220° et 240° dans un tube scellé à la lampe, après avoir mélangé ce liquide avec un grand excès de chlorure de baryum ammoniacal et l'avoir filtré pour séparer le précipité dû aux sels de l'urine. Le carbonate d'ammoniaque qui se forme donne, en présence du chlorure de baryum, un précipité de carbonate barytique. Du poids de ce dernier on peut déduire celui de l'urée ; en effet, chaque molécule de ce sel correspond à une molécule d'urée.

3° M. Millon utilise la décomposition de l'urée par l'acide azoteux pour le dosage de ce corps. A cet effet, il traite 15 ou 20 gr. d'urine par une solution de nitrate mercureux acide, contenant beaucoup de vapeurs nitreuses. Il fait passer les gaz qui se dégagent, d'abord sur de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour absorber les vapeurs nitreuses, puis dans un tube à boules de Liebig qui renferme

une solution de potasse et qui est destiné à retenir l'anhydride carbonique. On obtient le poids de l'urée en multipliant par 1,3636, celui de l'anhydride carbonique obtenu.

4° M. Liebig prépare une dissolution normale et titrée d'azotate mercurique sans excès d'acide et verse cette liqueur dans l'urine jusqu'à cessation de précipité. De la quantité de liqueur employée il déduit la quantité d'urée. Le titrage de la liqueur se fait en précipitant un poids connu d'urée pure dissoute dans l'eau.

Toutefois, l'acide qui devient libre à mesure que la précipitation s'opère empêche la précipitation ultérieure de la combinaison ; pour obvier à cet inconvénient il faut, chaque fois que la précipitation cesse, saturer exactement la liqueur avec de l'eau de baryte. On ne doit se considérer comme ayant précipité toute l'urée que lorsque la précipitation ne recommence pas après cette saturation.

Le procédé de M. Liebig peut servir à extraire l'urée contenue dans le sang. Après avoir séparé le caillot qui se forme spontanément, et avoir coagulé l'albumine par la chaleur, on filtre et l'on précipite l'urée de la liqueur filtrée, au moyen de l'azotate mercurique. Le précipité, recueilli sur un filtre est lavé et mis en suspension dans l'eau puis décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré ; il se produit du sulfure de mercure et de l'urée qui reste en dissolution. On filtre et l'on dose l'urée dans la liqueur filtrée par un des procédés indiqués ci-dessus. On ne pourrait pas doser directement l'urée dans le sérum, parce que ce liquide en renferme trop peu et qu'il faut, avant d'en déterminer la quantité, concentrer cette quantité sous un petit volume.

URÉES COMPOSÉES.

On nomme urées composées des corps qui représentent de l'urée dont l'hydrogène est remplacé en totalité ou en partie par des radicaux d'alcools ou des radicaux d'acides.

Les urées composées à radicaux alcooliques peuvent renfermer des radicaux d'alcools monoatomiques, elles se rapportent alors au même type que l'urée ; elles peuvent aussi renfermer des radicaux d'alcools polyatomiques; elles appartiennent, dans ce cas, à un type plus condensé.

Nous devons donc passer en revue : 1° les urées qui appartiennent, comme l'urée simple, au type Az^2H^6 ; 2° celles qui appartiennent à un type plus condensé. Parmi les premières nous devons distinguer celles qui renferment des radicaux d'alcools et celles qui renferment des radicaux d'acides.

Urées qui appartiennent au type Az^2H^6 et qui renferment des radicaux d'alcools. — Dans l'urée ordinaire, un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux d'alcools monoatomiques ; de là des urées de premier, de deuxième, de troisième ou de quatrième degré.

Pour dénommer les urées composées, on fait précéder le mot urée du nom du radical ou des radicaux qui entrent dans leur composition, précédés eux-mêmes des particules, *di, tri, tétra,* pour indiquer le nombre de molécules de chacun d'eux.

Ainsi, l'on dira : éthyl-urée, diéthyl-urée, éthyl-amyl-urée, tétréthyl-urée, etc.

Préparation des urées mono-alcooliques. — Ces urées se préparent soit en faisant agir l'acide cyanique sur les monamines primaires, soit en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers cyaniques :

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

ACIDE CYANIQUE. ÉTHYLAMINE. ÉTHYL-URÉE (ÉTHYL-CARBO-DIAMIDE.)

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

CYANATE D'ÉTHYLE. AMMONIAQUE. ÉTHYL-URÉE.

Propriétés des urées mono-alcooliques. — Traitées par les alcalis, ces urées donnent un carbonate alcalin et dégagent un mélange d'ammoniaque et d'une monamine primaire :

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) =$$

ÉTHYL-URÉE. POTASSE.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

CARBONATE DE POTASSE. AMMONIAQUE. ÉTHYLAMINE.

Suivant M. Volhard, les urées obtenues par l'action de l'acide cyanique, sur les monamines primaires, et celles que l'on obtient en traitant les éthers cyaniques par l'ammoniaque, ne seraient point identiques, bien que se résolvant en les mêmes produits sous l'influence de la potasse; il y aurait entre elles, certaines différences physiques.

PRÉPARATION DES URÉES DIALCOOLIQUES. — *Premier procédé.* — On peut obtenir ces urées en faisant agir une monamine primaire, sur un éther cyanique :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

ÉTHYLAMINE. CYANATE D'ÉTHYLE. DIÉTHYL-URÉE.

Deuxième procédé. — On obtient encore ces corps en traitant les éthers cyaniques par l'eau :

$$2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az\right) + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + CO'',O$$

ÉTHER CYANIQUE. EAU. DIÉTHYL-URÉE ANHYDRIDE CARBONIQUE.

Il est probable que cette réaction s'accomplit en deux temps : une molécule d'éther cyanique se transforme d'abord, sous l'influence de l'eau, en monamine primaire et anhydride carbonique, et la monamine primaire s'unit à une seconde molécule d'éther cyanique pour constituer une urée dialcoolique :

PREMIÈRE PHASE

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + CO'',O$$

ÉTHER CYANIQUE. EAU. ÉTHYLAMINE. ANHYDRIDE CARBONIQUE.

DEUXIÈME PHASE

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

ÉTHER CYANIQUE. ÉTHYLAMINE. DIÉTHYL-URÉE.

Troisième procédé. — Enfin, ces composés peuvent encore être

préparés par l'action d'une monamine secondaire sur l'acide cyanique :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

ACIDE CYANIQUE. DIÉTHYLAMINE. DIÉTHYLURÉE.

Propriétés des urées dialcooliques. — 1° Sous l'influence des alcalis, les urées obtenues par l'action des éthers cyaniques sur les monamines primaires se résolvent en un carbonate alcalin et en deux molécules de monamines primaires :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

DIÉTHYL-URÉE. POTASSE.

$$= \left.\begin{matrix} CO'' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

CARBONATE DE POTASSE. ÉTHYLAMINE. ÉTHYLAMINE.

2° Celles de ces urées qui ont été obtenues par l'action de l'eau sur les éthers cyaniques se comportent de même sous l'influence des alcalis. Ce qui justifie l'hypothèse que nous avons émise sur leur mode de formation.

3° Les urées obtenues au moyen des monamines secondaires et de l'acide cyanique se décomposent sous l'influence des alcalis en carbonate alcalin, ammoniaque et monamines secondaires :

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right.$$

DIÉTHYL-URÉE. POTASSE.

$$= \left.\begin{matrix} CO'' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

CARBONATE DE POTASSE. AMMONIAQUE. DIÉTHYLAMINE.

Les différences que l'on observe entre les urées qui appartiennent à un même degré de substitution, suivant la manière dont elles ont été préparées, tendent à prouver que dans ces corps le groupe cyanique et le groupe ammoniacal restent plus ou moins distincts.

Sous l'influence des alcalis, le groupe ammoniacal devient libre et le groupe cyanique se décompose comme s'il était seul.

Lorsque l'urée contient comme groupe cyanique du cyanate d'éthyle et comme composé ammoniacal de l'éthylamine, la potasse la dédouble d'abord en éthylamine et cyanate d'éthyle. Ce dernier se décompose ensuite avec production de carbonate alcalin et mise en liberté d'une seconde molécule d'éthylamine.

Au contraire, l'urée renferme-t-elle de l'acide cyanique et de la diéthylamine, cette monamine secondaire se sépare d'abord de l'acide cyanique, et la potasse décompose ensuite ce dernier corps en donnant naissance à du carbonate potassique et à de l'ammoniaque. Au lieu d'obtenir, comme dans le cas précédent deux molécules d'éthylamine, on obtient par suite une molécule de diéthylamine et une molécule d'ammoniaque.

Urées trialcooliques. — Aucune urée de cet ordre n'est connue jusqu'ici. M. Wurtz avait cru en obtenir une en faisant agir la diéthylamine sur l'éther cyanique, mais il s'est aperçu plus tard, que le produit qui avait pris naissance n'était autre que la diéthylurée, formée par la réaction du cyanate d'éthyle sur de l'eau que la diéthylamine renfermait.

Peut-être obtiendrait-on des urées trialcooliques en chauffant les urées dialcooliques avec un éther iodhydrique.

Urées tétralcooliques. — M. Hofmann paraît avoir obtenu la tétréthyl-urée en traitant l'acide cyanique par l'hydrate de tétréthylammonium. Les propriétés de ce corps ne sont pas connues.

Urées à radicaux acides. — M. Zinin est parvenu à remplacer un atome d'hydrogène de l'urée par des radicaux acides, en chauffant ce corps avec un chlorure acide :

$$\underset{\text{URÉE.}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2} + \underset{\text{CHLORURE D'ACÉTYLE.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACÉTYL-URÉE.}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2O^3O,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Nous avons déjà vu que M. Poensgen a obtenu la cyanurée par un procédé semblable, c'est-à-dire en chauffant l'urée avec de l'iodure de cyanogène.

Jusqu'à ce jour on n'a point obtenu d'urées dont plus d'un atome d'hydrogène soit remplacé par des radicaux acides.

Propriétés. — Lorsqu'on chauffe une urée à radical acide, elle se dédouble en acide cyanurique et en une amide de l'acide qui se trouvait dans l'urée soumise à l'action de la chaleur :

$$3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{C^2H^3O,H}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^2}\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{(CO'')^3}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^3} + 3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}\right)$$

ACÉTYL-URÉE. ACIDE CYANURIQUE. ACÉTAMIDE

Urées sulfurées et phosphorées. — En substituant, dans la préparation des urées composées, un éther sulfo-cyanique aux éthers cyaniques, et une phosphine aux amines, M. Hofmann a obtenu une urée à quatre radicaux alcooliques, dont l'oxygène est remplacé par du soufre et dont la moitié de l'azote est remplacée par du phosphore :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CS''}\\ \mathrm{C^6H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} + \mathrm{P}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\mathrm{CS''}\\ \mathrm{C^6H^5,C^2H^5}\\ \mathrm{(C^2H^5)^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az,P}$$

SULFO-CYANATE DE PHÉNYLE. TRIÉTHYL-PHOSPHINE.

Urées qui appartiennent à un type plus condensé. — En traitant le dichlorure d'éthylène diammonium par le cyanate d'argent et séparant le produit du chlorure d'argent insoluble, au moyen de l'eau ou de l'alcool, M. Volhard a obtenu l'urée éthylénique. Cette urée se forme par l'union de deux molécules d'acide cyanique avec une molécule d'éthylène diamine :

$$\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4{}''}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^2}\right]\mathrm{Cl^2} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}\right)$$

DICHLORURE D'ÉTHYLÈNE-DIAMMONIUM. CYANATE D'ARGENT.

$$= \left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{CO''}\\ \mathrm{C^2H^4{}''}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az^4} = \mathrm{C^4H^{10}Az^4O^2} + 2\left(\begin{matrix}\mathrm{Ag}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

URÉE ÉTHYLÉNIQUE. CHLORURE D'ARGENT.

Sous l'influence de la potasse, cette urée se transforme en carbonate potassique, ammoniaque et éthylène diamine :

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^{4\prime\prime} \\ CO'' \\ CO'' \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^4 + 4\left(\left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{array}{r} CO'' \\ K^2 \end{array}\right\} O^2\right)$$

URÉE ÉTHYLÉNIQUE. HYDRATE POTASSIQUE. CARBONATE DE POTASSE.

$$+ 2\left(\left.\begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array}\right\} Az\right) + \left.\begin{array}{r} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2$$

AMMONIAQUE. ÉTHYLÈNE-DIAMINE.

L'urée éthylénique se combine à l'acide chlorhydrique en présence du bichlorure de platine, et donne naissance à un chlorure double qui répond à la formule $(C^4H^{10}Az^4O^2)^2(HCl)^2,PtCl^4$. Quoique dérivant de 4 molécules d'ammoniaque cette urée conserve donc les caractères d'une molécule simple d'ammoniaque; c'est une tétramine mono-acide. De même, en soumettant le cyanate argentique à l'action du dibromure d'éthylène-diammonium diéthylique, M. Volhard a obtenu l'urée éthylène diéthylique α $C^8H^{18}Az^4O^2$:

$$2\left(\left.\begin{array}{r} CO'' \\ Ag \end{array}\right\} Az\right) + \left[\left.\begin{array}{r} C^2H^{4\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2\right] Br^2$$

CYANATE D'ARGENT. BROMURE D'ÉTHYLÈNE-DIAMMONIUM DIÉTHYLIQUE.

$$= 2\left(\left.\begin{array}{c} Ag \\ Br \end{array}\right\}\right) + \left.\begin{array}{r} CO'' \\ CO'' \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^4$$

BROMURE D'ARGENT. URÉE ÉTHYLÈNE-DIÉTHYLIQUE.

Cette urée se décompose par la potasse de la même manière que la précédente, c'est-à-dire qu'elle fournit de l'éthylène-diamine diéthylique, de l'ammoniaque et du carbonate de potasse.

En versant de l'éthylène-diamine dans du cyanate d'éthyle, M. Volhard a obtenu une urée qui présente la même composition que la précédente, l'urée éthylène-diéthylique β :

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{array}{c} CO^{\prime\prime} \\ C^2H^5 \end{array}\right\} Az \right) = \left.\begin{array}{c} CO^{\prime\prime} \\ CO^{\prime\prime} \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^4$$

ÉTHYLÈNE-DIAMINE. CYANATE D'ÉTHYLE. URÉE ÉTHYLÈNE DIÉTHYLIQUE.

Ces deux substances, toutefois, ne sont point identiques ; l'urée éthylène diéthylique β, au lieu de donner, sous l'influence des alcalis, de l'éthylène-diamine diéthylique et de l'ammoniaque, donne de l'éthylène-diamine et de l'éthylamine :

$$\left.\begin{array}{c} CO^{\prime\prime} \\ CO^{\prime\prime} \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^4 + 4\left(\left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O \right)$$

URÉE ÉTHYLÈNE DIÉTHYLIQUE. POTASSE.

$$= 2\left(\left.\begin{array}{c} CO^{\prime\prime} \\ K^2 \end{array}\right\} O^2 \right) + 2\left(\left.\begin{array}{c} C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \right) + \left.\begin{array}{r} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2$$

CARBONATE DE POTASSE. ÉTHYLAMINE. ÉTHYLÈNE-DIAMINE.

L'isomérie que l'on observe entre les urées éthylène-diéthyliques α et β est du même genre que celle que nous avons signalée entre la diéthyl-urée obtenue par l'éthylamine et l'éther cyanique, et la diéthyl-urée obtenue par l'acide cyanique et la diéthyl-amine.

GROUPE QUINIQUE ET SES HOMOLOGUES

Il existe dans les quinquinas un acide, l'acide quinique $C^7H^{12}O^6$, qui se rattache jusqu'à un certain point à la série benzoïque.

M. Latemann a démontré, en effet, que sous l'influence de l'acide iodhydrique il se transforme en acide benzoïque :

PREMIÈRE PARTIE

$$C^7H^{12}O^6 + 8\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\Big\}\right) = 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 4\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\Big\}\right) + C^7H^{12}O^2$$

ACIDE QUINIQUE. — ACIDE IODHYDRIQUE. — EAU. — IODE. — CORPS INCONNU.

DEUXIÈME PHASE

$$C^7H^{12}O^2 + 3\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\Big\}\right) = 6\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\Big\}\right) + C^7H^6O^2$$

CORPS INCONNU. — IODE. — ACIDE IODHYDRIQUE. — ACIDE BENZOÏQUE.

Selon M. Lautemann, la production du corps intermédiaire $C^7H^{12}O^2$ est probable; ce corps n'a cependant pas été isolé.

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à l'action des agents oxydants, on le transforme en une substance qui répond à la formule $C^6H^4O^2$, et qui a reçu le nom de quinone :

$$C^7H^{12}O^6 + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = CO^2 + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + C^6H^4O^2$$

ACIDE QUINIQUE. — OXYGÈNE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — EAU. — QUINONE.

La quinone fixe facilement H^2, sous l'influence des corps réducteurs, et se transforme en hydro-quinone $C^6H^6O^2$. La quinone et l'hydro-quinone se combinent entre elles et forment un composé appelé hydro-quinone verte, dont la formule est $C^6H^4O^2,C^6H^6O^2$. Ce produit a la couleur des ailes de cantharides.

Dans la quinone et dans l'hydro-quinone, 4 atomes d'hydrogène peuvent être remplacés, séparément ou simultanément par du chlore.

Lorsqu'on traite la quinone perchlorée par un alcali, on obtient le sel de potasse de l'acide bichloro-quinonique :

$$C^6Cl^4O^2 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

PERCHLORO-QUINONE. — POTASSE. — CHLORURE DE POTASSIUM. — EAU.

$$+ \begin{matrix}C^6Cl^2O^2\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

BICHLORO-QUINONATE DE POTASSE.

Enfin, il existe deux amides chloro-quinoniques, la chloro-quinonamide $C^6Cl^2H^4O^2Az^2$, et l'acide bichloro-quinonamique $C^6H^3Cl^2AzO^3$.

L'acide quinonique $C^6H^4O^4$ n'est point connu, mais son existence ne saurait être douteuse, puisqu'on connaît ses dérivés chlorés.

Quelles sont les formules rationnelles qni conviennent à tous ces corps ?

Selon moi, la quinone est une aldéhyde du deuxième degré, dérivée d'un glycol inconnu $C^6H^8O^2$, par élimination de H^4, et l'hydroquinone, une aldéhyde du premier degré, dérivée du même glycol par élimination de H^2 seulement. Dans cette hypothèse, les divers corps dont nous avons parlé prennent les formules suivantes :

Quinone . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}$

Bichloro-quinone ou chlorure de quinoïle. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$

Quinone perchlorée ou chlorure de quinoïle perchloré $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$

Acide quinonique . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$

Acide bichloro-quinonique. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$

Diamide quinonique . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$

Diamide bichloro-quinonique . . . . $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$

Acide quinonamique . . . . $\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Acide bichloro-quinonamique . . . . $\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} A$

Hydro-quinone. . . . . $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^6H^4O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \end{matrix}\right\}$

Quant à l'hydro-quinone verte, on doit la considérer comme une simple combinaison de quinone et d'hydro-quinone, et cette combinaison est facile à concevoir, puisque ni la quinone, ni l'hydro-quinone ne sont saturées.

Si notre manière d'envisager l'hydro-quinone est juste, si ce corps est une aldéhyde, on doit prévoir l'existence d'un acide qui aurait pour formule $\left.\begin{matrix} C^6H^4O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = C^6H^6O^3$, et qui serait diatomique et monobasique.

Gerhardt admettait les formules que nous avons données de la quinone et des acides qui en dérivent, mais il n'en a proposé aucune pour l'hydro-quinone.

L'hydro-quinone est isomérique avec le pyrocatechol (acide oxyphénique).

On connait actuellement deux homologues de la quinone, la phlorone $C^8H^8O^2$, obtenue par l'oxydation du phénol ordinaire mêlé de phénol crésylique, et le thymoïle $C^{12}H^{16}O^2$, obtenu par l'oxydation du phénol thymilique ou thymol $C^{10}H^{14}O$.

A la phlorone et au thymoïle correspondent des corps qui sont les homologues de l'hydro-quinone et de l'hydro-quinone verte.

On ne s'explique guère comment l'oxydation du phénol crésylique et du phénol thymélique peuvent donner naissance à des composés qui sont plus carburés que ces phénols eux-mêmes.

COMPOSÉS NON SÉRIÉS

A côté de toutes les classes de composés dont nous nous sommes occupés se trouvent d'autres classes de corps qui ne peuvent point, comme les précédentes, être rangées dans les séries principales. Parmi ces corps, les uns appartiennent, en réalité, aux séries principales, mais sont encore trop imparfaitement connus pour qu'on sache quelle place ils doivent y occuper. Pour certains autres, cela est plus douteux, bien que ce soit possible ; au nombre de ces derniers se trouvent les substances albuminoïdes. Ces substances ne constituent pas, à proprement parler, des espèces chimiques ; ce sont des organes ou des débris d'organes dont l'histoire

devrait appartenir à la biologie plutôt qu'à la chimie. Nous n'en parlerons ici que pour nous conformer à l'usage.

Nous diviserons les composés non sériés en 5 groupes :

1° Le groupe des alcaloïdes naturels.

2° Le groupe de l'acide urique et de ses dérivés.

3° Le groupe qui renferme la xanthine, l'hypoxanthine, la guanine, la créatine..., etc., tous corps qui ont entre eux des relations très-étroites.

4° Le groupe des principes albuminoïdes.

5° Le groupe des substances gélatineuses.

ALCALOIDES NATURELS

On extrait de certains végétaux des corps qui peuvent, à la manière de l'ammoniaque et des alcalis organiques artificiels, se combiner directement aux acides pour former des sels. On a donné à ces corps le nom d'alcaloïdes naturels.

Les alcaloïdes naturels doivent se diviser en deux sections. La première renferme ceux qui ne contiennent pas d'oxygène. Ils sont volatils et portent, pour cette raison, le nom d'alcaloïdes naturels volatils.

La seconde section contient ceux qui sont oxygénés; on les nomme alcaloïdes fixes, parce que la plupart d'entre eux ne peuvent point être réduits en vapeur.

Alcaloïdes volatils. — EXTRACTION. — Ces alcaloïdes existent dans les végétaux, tantôt à l'état de sels solubles, tantôt à l'état de sels insolubles. S'ils y existent à l'état de sels solubles, on fait une décoction très-concentrée de la plante, on ajoute à cette solution un excès de potasse et l'on agite avec de l'éther. L'alcaloïde devenu libre se dissout dans ce liquide, en même temps que certaines impuretés.

On sature ensuite l'éther par un acide étendu; il se forme ainsi un sel soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, de manière que les impuretés restent dans ce dernier liquide, tandis que l'alcaloïde passe dans la solution aqueuse.

En soumettant cette solution au même traitement que la décoction primitive, on obtient une solution éthérée de l'alcaloïde ; cette solution est chauffée quelque temps à 100° pour chasser l'éther, et le résidu est soumis à la distillation.

Tel est le procédé à l'aide duquel on extrait la nicotine du tabac.

On peut encore distiller la plante en présence de la potasse, saturer le produit distillé par l'acide sulfurique, évaporer à siccité, reprendre par l'alcool, qui dissout le sel de l'alcali cherché et non le sulfate d'ammoniaque qui s'y trouve toujours mêlé, et extraire l'alcaloïde de son sulfate comme dans la méthode précédente. C'est ainsi que l'on extrait la conine des semences de ciguë.

Si les alcaloïdes étaient à l'état de sels insolubles, on les transformerait d'abord en sels solubles, en faisant bouillir les plantes avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilué.

Propriétés. — Les propriétés de ces alcaloïdes sont tout à fait identiques avec celles des alcaloïdes artificiels, à côté desquels on doit les placer. Une partie de leur hydrogène peut être remplacée par des radicaux alcooliques. Cependant, en introduisant dans ceux de ces corps que l'on connaît actuellement un ou tout au moins deux radicaux alcooliques, on les transforme en alcalis quaternaires. Ces composés sont donc soit des alcaloïdes secondaires, soit des alcaloïdes tertiaires. Ainsi, la conine $C^8H^{15}Az$ est un alcali secondaire $\left.\begin{matrix}C^8H^{14} \\ H\end{matrix}\right\} Az$. Comme on n'a jamais produit ces corps synthétiquement, il est à peu près impossible de savoir si les radicaux qui s'y trouvent substitués à H^2 ou à H^3 constituent des groupes indivisibles bi ou triatomiques, ou s'ils constituent plusieurs groupes monoatomiques différents : on peut tout aussi bien supposer que la conine réponde à la formule $\left.\begin{matrix}C^4H^{7\prime} \\ C^4H^{7\prime} \\ H\end{matrix}\right\} Az$, qu'à la formule $\left.\begin{matrix}C^8H^{14\prime\prime} \\ H\end{matrix}\right\} Az$.

Bien qu'on sache que les alcaloïdes dont nous parlons ici ont une constitution analogue à celle des ammoniaques composées, il est donc impossible pour le moment de décider à quelle série ils appartiennent, et c'est pourquoi nous les avons placés parmi les corps non sériés.

Ces alcaloïdes sont des poisons très-actifs.

Alcaloïdes fixes. — Extraction. — Le procédé d'extraction est un peu différent, selon que ces corps sont ou ne sont pas solubles dans l'eau; lorsqu'ils sont insolubles ou peu solubles dans ce liquide,

ce qui est le cas général, on fait une décoction de la plante, soit avec de l'eau pure, si les sels que la plante renferme sont solubles, soit avec de l'eau acidulée par un acide minéral, si c'est le contraire; puis, après avoir filtré et suffisamment concentré la solution, on la précipite par la chaux, l'ammoniaque ou le carbonate de soude. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé et desséché. Après dessiccation on le traite par l'alcool qui dissout l'alcaloïde, on filtre et l'on évapore le dissolvant. Quelquefois il est utile de décolorer la solution alcoolique par le noir animal. Souvent aussi la purification exige une série d'opérations qui ne peuvent être décrites ici parce qu'elles varient avec chaque cas particulier, mais qui toujours rentrent dans les procédés généraux de l'analyse immédiate que nous avons décrits ailleurs.

Lorsque l'alcaloïde est soluble dans l'eau, on cherche, par les diverses méthodes décrites à l'occasion de l'analyse immédiate, à en obtenir soit un chlorure, soit un sulfate soluble. Dans le cas du chlorure, on traite la solution de ce sel par un léger excès d'oxyde d'argent, et dans le cas du sulfate on précipite exactement la liqueur par l'eau de baryte pour enlever les éléments de l'acide sulfurique. Dans l'un et l'autre cas l'alcaloïde reste en solution dans l'eau. On filtre et l'on évapore la liqueur.

Propriétés. — 1° Un grand nombre de ces alcaloïdes ont des propriétés basiques très-prononcées et saturent les acides les plus énergiques. Tous sont oxygénés.

2° L'iodure de potassium ioduré, la solution de l'iodure double de potassium et de mercure, et le phospho-molybdate de soude, précipitent tous les alcaloïdes, sans exception, même en solution étendue. Ces deux derniers réactifs sont surtout excellents au point de vue analytique, parce qu'ils précipitent tous les alcaloïdes et seulement les alcaloïdes.

3° Lorsqu'on les distille avec de l'hydrate de potasse ou de soude, les alcaloïdes fixes se décomposent ordinairement, et parmi les produits de leur décomposition on rencontre des alcaloïdes volatils. Dans ces conditions, par exemple, la cinchonine fournit de la quinoléine C^9H^7Az, de la lépidine $C^{10}H^9Az$, de la pyrridine $C^{10}H^5Az$, de la piccoline C^6H^7Az, de la lutidine C^7H^9Az et de la collidine $C^8H^{11}Az$.

4° Lorsqu'on fait agir l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur ces corps, il se fait une addition directe. L'iodure ainsi formé, soumis à

l'action de l'oxyde d'argent humide, donne naissance à un hydrate d'ammonium quaternaire [1]. Toutes ces bases doivent donc être considérées comme des bases tertiaires. Ce sont d'ailleurs tantôt des monamines, tantôt des diamines... etc.

5° Ces alcaloïdes sont d'ordinaire des poisons ou tout au moins des médicaments très-actifs.

Constitution des alcaloïdes fixes. — Longtemps on a comparé les alcaloïdes oxygénés naturels aux urées, c'est-à-dire qu'on les croyait des amides basiques. Cette hypothèse n'est guère admissible, au moins pour ceux dont les propriétés basiques sont très-prononcées. Les amides basiques, comme les urées, sont toujours, en effet, des bases très-faibles.

Les alcaloïdes naturels oxygénés doivent être bien plutôt assimilés aux alcaloïdes artificiels oxygénés, découverts par M. Wurtz. Le seul point par où ils en diffèrent, c'est qu'ils ne présentent pas comme ces derniers trois atomes d'hydrogène remplaçables. Cette différence s'explique d'ailleurs très-facilement. Les alcaloïdes de M. Wurtz ne posséderaient, plus d'hydrogène remplaçable si on substituait des radicaux alcooliques à ceux qu'ils contiennent; ainsi l'alcaloïde hypothétique que l'on obtiendrait probablement en substituant trois éthyles à trois hydrogènes dans la trioxéthylamine $\left(\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\Big\} \Theta \right)^3 Az$, serait tout à fait comparable, par ses propriétés et sa composition, aux alcaloïdes oxygénés naturels :

$$\left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\} \Theta\right]' \\ \left[\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\} \Theta\right]' \\ \left[\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\} \Theta\right]' \end{matrix}\right\} Az = C^{12}H^{27}Az\Theta^3$$

Les alcaloïdes fixes les plus importants sont les suivants :

ALCALIS DES GRAINES DE PEGANUM HARMALA

Harmaline.	$C^{13}H^{14}Az^2\Theta$
Harmine.	$C^{13}H^{12}Az^2\Theta$

[1] On reconnaît qu'un alcaloïde est au quatrième degré de substitution à ce caractère que l'iodure de méthyle n'y produit plus de substitution nouvelle.

ALCALOÏDES DE L'OPIUM

Morphine.	$C^{17}H^{19}AzO^{3}$,2aq
Codéine.	$C^{18}H^{21}AzO^{3}$,2aq
Thébaïne.	$C^{19}H^{21}AzO^{3}$
Papavérine.	$C^{20}H^{21}AzO^{4}$
Narcotine.	$C^{23}H^{23}AzO^{7}$
Narcéine.	$C^{23}H^{29}AzO^{9}$

ALCALOÏDES DES STRYCHNOS

Strychnine.	$C^{21}H^{22}Az^{2}O^{2}$
Brucine.	$C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}$,4aq

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS

Quinine.	$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2} + n$aq
Quinidine.	″
Quinicine.	″
Cinchonine.	$C^{20}H^{24}Az^{2}O$
Cinchonidine.	″
Cinchonicine.	″
Aricine.	$C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}$

L'ALCALI DE L'ACONIT

Aconitine.	$C^{30}H^{47}AzO^{7}$

L'ALCALI DU VERATRUM ALBUM

Vératrine.	$C^{17}H^{21}AzO^{3}$?

GROUPE URIQUE

Le composé fondamental de ce groupe est l'acide urique. L'acide urique $C^{5}H^{4}Az^{4}O^{3}$ existe dans l'urine des animaux carnivores. Les animaux herbivores n'en produisent pas, à moins qu'ils ne soient à la diète, auquel cas ils vivent aux dépens de leur propre substance, c'est-à-dire se trouvent dans les conditions des animaux carnivores.

Lorsqu'on soumet l'acide urique à des actions oxydantes, il se dédouble en urée et alloxane :

$$\underset{\text{ACIDE URIQUE.}}{C^5H^4Az^4O^2} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ALLOXANE.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{URÉE.}}{CH^4Az^2O}$$

Traite-t-on l'alloxane par les bases, elle s'y combine ; mais lorsqu'on cherche à séparer l'alloxane de ces combinaisons, on obtient de l'acide alloxanique $C^4H^4Az^2O^5$:

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{ACIDE ALLOXANIQUE.}}{C^4H^4Az^2O^5}$$

Lorsqu'on soumet l'alloxane à l'action des agents réducteurs la molécule de ce corps se double en même temps qu'elle fixe de l'hydrogène, et l'on obtient l'alloxantine $C^8H^6Az^4O^8$:

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ALLOXANTINE.}}{C^8H^6Az^4O^8}$$

L'action réductrice est-elle poussée plus loin, l'alloxane se transforme en acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4$:

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{HYDROGÈNE}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE DIALURIQUE.}}{C^4H^4Az^2O^4}$$

Enfin, lorsqu'on fait bouillir les alloxanates, ceux-ci se transforment en mésoxalates et en urée :

$$\underset{\text{ALLOXANATE DE BARYTE.}}{C^4H^2Ba''Az^2O^5} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{MÉSOXALATE DE BARYTE.}}{C^3Ba''O^5} + \underset{\text{URÉE.}}{CH^4Az^2O}$$

Ainsi, en partant de l'alloxane, premier produit d'oxydation de l'acide urique, on obtient la série des composés suivants :

Alloxane $C^4H^2Az^2O^4$.

Acide alloxanique $C^4H^4Az^2O^5 =$ une molécule d'alloxane, plus une molécule d'eau.

Alloxantine $C^8H^6Az^4O^8 =$ deux molécules d'alloxane, plus deux atomes d'hydrogène.

Acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4 =$ une molécule d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène.

Acide mésoxalique $C^3H^2O^5$.

A côté de ce premier groupe s'en place un second. Vient-on à oxyder l'alloxane au moyen de l'acide azotique, du carbone et de l'oxygène s'éliminent et il se produit de l'acide parabanique, $C^3H^2AzO^3$:

$$2C^4H^2Az^2O^4 + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2CO^2 + 2C^3H^2Az^2O^3$$

ALLOXANE. — OXYGÈNE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — ACIDE PARABANIQUE.

Traite-t-on l'acide parabanique par l'ammoniaque, il se forme le sel ammoniacal d'un nouvel acide, l'acide oxalurique, qui est à l'acide parabanique ce que l'acide alloxanique est à l'alloxane, c'est-à-dire qui diffère de l'acide parabanique par une molécule d'eau qu'il contient en plus :

$$C^3H^2Az^2O^3 + H^2O = C^3H^4Az^2O^4$$

ACIDE PARABANIQUE. — EAU. — ACIDE OXALURIQUE.

La dissolution aqueuse de l'acide oxalurique se décompose par l'ébullition en acide oxalique et en urée :

$$C^3H^4Az^2O^4 + H^2O = C^2H^2O^4 + CH^4Az^2O$$

ACIDE OXALURIQUE. — EAU. — ACIDE OXALIQUE. — URÉE.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant l'acide parabanique se double en s'hydrogénant à la manière de l'alloxane. Il se produit ainsi de l'oxalantine :

$$2C^3H^2Az^2O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^6H^6Az^4O^6$$

ACIDE PARABANIQUE. — HYDROGÈNE. — OXALANTINE.

L'oxalantine paraît être identique avec l'acide leucoturique qui se produit lorsqu'on décompose l'acide alloxanique par la chaleur. Dans cette dernière réaction, il se produit, en outre, de l'acide allanturique $C^3H^4Az^2O^3$, qui diffère de l'acide parabanique par H^2 qu'il possède en plus, exactement comme l'acide dialurique diffère par H^2 de l'alloxane :

$$C^3H^2Az^2O^3 + H^2 = C^3H^4Az^2O^3$$

ACIDE PARABANIQUE. — HYDROGÈNE. — ACIDE ALLANTURIQUE.

On conçoit très-bien la formation de ces produits dans la décomposition de l'acide alloxanique; on a d'abord :

$$C^4H^4Az^2O^5 = CO^2 + H^2 + C^3H^2Az^2O^3$$

ACIDE ALLOXANIQUE. — ANHYDRIDE CARBONIQUE. — HYDROGÈNE. — ACIDE PARABANIQUE.

Il est naturel que l'hydrogène qui devient libre réagisse sur l'acid. parabanique et donne l'acide leucoturique et l'acide allanturiquee

En somme, il existe 4 dérivés de l'acide parabanique qui sontà cet acide ce que les dérivés de l'alloxane sont à l'alloxane :

Acide parabanique, $C^3CH^2Az^2O^3$.

Acide oxalurique $C^3H^4Az^2O^4$ = acide parabanique, plus une molécule d'eau.

Oxalantine ou acide leucoturique $C^6H^6Az^2O^6$ = deux molécules d'acide parabanique, plus H^2.

Acide allanturique $C^3H^4Az^2O^3$ = une molécule d'acide parabanique, plus H^2.

Acide oxalique $C^2H^2O^4$.

Dans la décomposition de l'acide alloxanique par la chaleur, il se forme, outre les produits précédents, un corps moins oxygéné, l'hydantoïne, qui a pour formule $C^3H^4Az^2O^2$, et qui diffère de l'acide allanturique par un atome d'oxygène :

$$\underset{\text{ACIDE ALLANTURIQUE.}}{2C^3H^4Az^2O^3} = \underset{\text{HYDANTOÏNE.}}{2C^3H^4Az^2O^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

L'hydantoïne peut être rapprochée d'un autre corps, l'acide alliturique, qui s'obtient en traitant l'alloxantine par l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide allituríque est à l'hydantoïne comme l'oxalantine est à l'acide allanturique, et comme l'alloxantine est à l'acide dialurique. On peut, par suite, supposer qu'il existe une troisième série parallèle aux deux autres, dont les deux premiers et le dernier terme manquent encore, et dont les deux avant-derniers termes sont l'acide alliturique et l'hydantoïne.

Afin de montrer le parallélisme qui existe entre ces diverses séries, nous les écrirons en regard :

$C^4H^2Az^2O^4$ ALLOXANE.	−	CO	=	$C^3H^2Az^2O^3$ ACIDE PARABANIQUE.	−	O	=	$C^3H^2Az^2O^2$ CORPS INCONNU.
$C^4H^4Az^2O^5$ ACIDE ALLOXANIQUE.	−	CO	=	$C^3H^4Az^2O^4$ ACIDE OXALURIQUE.	−	O	=	$C^3H^4Az^2O^3$ CORPS INCONNU.
$C^8H^6Az^4O^8$ ALLOXANTINE.	−	$2CO$	=	$C^6H^6Az^4O^6$ ACIDE LEUCOTURIQUE (OXALANTINE).	−	$2O$	=	$C^6H^6Az^4O^4$ ACIDE ALLITURIQUE.
$C^4H^4Az^2O^4$ ACIDE DIALURIQUE.	−	CO	=	$C^3H^4Az^2O^3$ ACIDE ALLANTURIQUE.	−	O	=	$C^3H^4Az^2O^2$ HYDANTOÏNE.

$$\underset{\text{ACIDE MÉSOXALIQUE.}}{C^3H^2O^5} - CO = \underset{\text{ACIDE OXALIQUE.}}{C^2H^2O^4} - O = \underset{\text{CORPS INCONNU.}}{C^2H^2O^3}$$

A l'acide urique se rattachent encore deux autres composés qui n'appartiennent à aucun des groupes précédents; ce sont : l'acide hydurilique $C^6H^5Az^3O^6$, qui se produit lorsqu'on chauffe à 150° de l'acide parabanique avec de la glycérine, et l'allantoïne $C^4H^6Az^4O^3$, qui se produit lorsqu'on chauffe l'acide urique avec de l'eau et du peroxyde de plomb :

$$\underset{\text{ACIDE URIQUE.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{ANHYDRIDE PLOMBIQUE.}}{PbO^2} = \underset{\text{CARBONATE DE PLOMB.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Pb\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ALLANTOÏNE.}}{C^4H^6Az^4O^3}$$

L'allantoïne existe toute formée dans le liquide amniotique de la vache.

Traitée par l'acide iodhydrique, l'allantoïne se convertit en hydantoïne et urée avec dépôt d'iode :

$$\underset{\text{ALLANTOÏNE.}}{C^4H^6Az^4O^3} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{URÉE.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{HYDANTOÏNE.}}{C^3H^4Az^2O^2} + \underset{\text{IODE.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}}$$

A l'alloxane, à l'alloxantine, à l'acide dialurique et à l'acide oxalurique, correspondent des amides que nous allons examiner.

Traite-t-on l'alloxane à chaud par l'ammoniaque, on obtient un corps qui a reçu d'abord le nom d'acide mycomélique, et qui n'est que de l'alloxanamide. Ce corps a pour formule $C^4H^4Az^4O^2$:

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{2AzH^3} = \underset{\text{ALLOXANAMIDE.}}{C^4H^4Az^4O^2} + \underset{\text{EAU.}}{2H^2O}$$

Lorsqu'on verse une solution de chlorhydrate d'ammoniaque dans une solution d'alloxantine, il se produit de la dialuramide (uramile) $C^4H^5Az^3O^3$, de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{ALLOXANTINE.}}{C^8H^6Az^4O^8} + \underset{\text{CHLORURE D'AMMONIUM.}}{AzH^4Cl} = \underset{\text{DIALURAMIDE (URAMILE).}}{C^4H^5Az^3O^3} + \underset{\text{ALLOXANE.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE}}{HCl}$$

$$+ \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

En faisant agir l'oxyde d'argent ou l'oxyde de mercure sur la dialuramide, de manière à oxyder ce corps avec ménagement, on obtient du purpurate d'ammoniaque, appelé aussi murexide, corps qui n'est autre que le sel d'ammoniaque de l'alloxantinamide (acide purpurique), encore inconnu à l'état de liberté :

$$\underset{\text{DIALURAMIDE.}}{4C^4H^5Az^3O^3} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{PURPURATE D'AMMONIAQUE.}}{2C^8H^4(AzH^4)Az^5O^6} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

MM. Rosing et Schischkoff ont obtenu un corps qu'ils ont nommé oxalane, en traitant l'alloxane par l'ammoniaque en présence de l'acide cyanhydrique ; l'oxalane répond à la formule $C^3H^5Az^3O^3$ et prend naissance suivant l'équation :

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{AzH^3}$$

$$= \underset{\text{OXALANE.}}{C^3H^5Az^3O^3} + \underset{\text{ACIDE DIALURIQUE.}}{C^4H^4Az^2O^4} + \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{CO^2}$$

M. Strecker a démontré que ce corps doit être envisagé comme l'oxaluramide; en effet, en substituant l'éthylamine, l'aniline ou la toluidine à l'ammoniaque, dans cette opération, il a réussi à préparer des composés qui représentent de l'oxalane, dont un atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle du phényle ou du benzyle. Or, le produit qui renferme du phényle est identique avec la phényl-oxaluramide (oxaluranilide), que Laurent et Gerhardt ont obtenue par l'action directe de l'aniline sur l'acide parabanique :

$$\underset{\text{ACIDE PARABANIQUE.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{ANILINE.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{PHÉNYL-OXALURAMIDE.}}{C^3H^4(C^6H^5)Az^3O^3}$$

Aux composés précédents il faut joindre l'acide thionurique $C^4H^5Az^3O^4,SO^2$. On prépare ce corps, qui renferme les éléments de l'alloxane, de l'ammoniaque et de l'anhydride sulfureux, en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux à travers une dissolution bouillante d'alloxane dans l'ammoniaque :

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{AMMONIAQUE.}}{AzH^3} + \underset{\text{ANHYDRIDE SULFUREUX.}}{SO^2} = \underbrace{C^4H^5Az^3SO^6 = C^4H^5Az^3O^4,SO^2}_{\text{ACIDE THIONURIQUE.}}$$

Sous l'influence de l'ébullition, la solution de l'acide thionurique

se trouble, de l'acide sulfurique devient libre et il se dépose de la dialuramide :

$$\underset{\text{ACIDE THIONURIQUE.}}{C^4H^5Az^3O^4,SO^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{DIALURAMIDE.}}{C^4H^5Az^3O^3}$$

Pour se rendre compte de la manière dont tous ces dérivés ammoniacaux prennent naissance, on doit se rappeler que l'alloxane fixe de l'hydrogène, sous l'influence des corps réducteurs, pour se transformer en acide dialurique ; que ce dernier perd de l'hydrogène lorsqu'on le soumet à des actions oxydantes et régénère l'alloxane, qu'enfin l'alloxantine est une combinaison d'alloxane et d'acide dialurique.

Si l'on traite l'alloxane par l'ammoniaque, ces deux corps s'unissent avec élimination d'eau, et de l'alloxanamide (acide mycomélique) prend naissance.

Fait-on intervenir l'anhydride sulfureux dans la réaction, on obtient d'abord une simple combinaison des corps mis en présence ; mais si l'on vient à chauffer l'anhydride sulfureux, qui est un réducteur, il passe à l'état d'acide sulfurique, et il se produit de la dialuramide.

On conçoit aussi que la dialuramide se forme lorsqu'on soumet l'alloxantine à l'action d'un sel ammoniacal, mais alors de l'alloxane doit devenir libre.

Enfin, il est également naturel que lorsqu'on oxyde la dialuramide on la transforme en alloxantinamide en lui enlevant de l'hydrogène.

Pour compléter l'étude du groupe urique, il ne nous reste qu'à indiquer comment on se procure le corps qui sert à préparer tous ces composés, l'acide urique.

L'acide urique se retire d'ordinaire des excréments de serpents boas. A cet effet, on fait dissoudre ces excréments, préalablement pulvérisés, dans la potasse diluée, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On filtre ensuite la liqueur et l'on y dirige un courant d'anhydride carbonique qui détermine la formation d'un précipité blanc d'urate acide de potasse presque insoluble. On recueille ce précipité sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage précipitent le liquide filtré d'abord.

L'urate acide ainsi obtenu est redissous dans la potasse et la liqueur versée dans de l'acide chlorhydrique bouillant employé en excès. Il se précipite de l'acide urique parfaitement blanc qu'il suffit de recueillir sur un filtre et de bien laver.

L'acide urique est un acide bibasique ; l'eau le dissout à peine ; l'acide sulfurique concentré le dissout, mais l'eau le précipite de cette solution.

Lorsqu'on traite l'acide urique par l'acide azotique, qu'on évapore au bain-marie, et qu'on ajoute de l'ammoniaque sur le résidu, il se forme de la murexide ou purpurate diammonique (sel ammoniacal de l'alloxantinamide) d'une belle couleur pourpre. Cette réaction est caractéristique pour l'acide urique.

Dosage de l'acide urique dans l'urine. — On verse dans un poids connu d'urine quelques gouttes d'acide chlorhydrique, si l'urine ne contient pas d'albumine, d'acide acétique ou d'acide phosphorique ; si elle en contient, on recueille après 24 heures le précipité sur un filtre taré d'avance ; on lave un peu, on dessèche et l'on pèse. Suivant M. Heintz, l'insolubilité imparfaite de l'acide urique occasionne une perte de 0,09 pour 1000 de l'urine employée. Cette perte ne s'accroît pas par la présence de l'albumine ou d'autres principes du sang, et, dans tous les cas, elle se compense par la précipitation simultanée d'une certaine quantité de matière colorante. Toutefois, la présence des principes de la bile peut augmenter cette perte et la porter à 0,25 pour 1000.

GUANINE, XANTHINE, HYPOXANTHINE... etc.

GUANINE, XANTHINE, HYPOXANTHINE

A côté de l'acide urique se placent trois corps qui s'y rattachent, soit par leur composition, soit par leurs réactions. Ces corps sont la xanthine $C^5H^4Az^4O^2$, l'hypoxanthine $C^5H^4Az^4O$ et la guanine $C^5H^5Az^5O$.

Ces trois corps existent dans l'organisme et peuvent en être extraits par le procédé suivant, qui est dû à M. Schérer.

Pour préparer la xanthine et l'hypoxanthine, on prend une quarantaine de kilogrammes de chair de cheval débarrassée de graisse, et après l'avoir hachée on la laisse macérer 24 heures avec de l'eau froide ; puis on l'exprime, on la fait bouillir un moment avec une

nouvelle quantité d'eau et on l'exprime une seconde fois. La liqueur faite à froid doit être coagulée par la chaleur et réunie à celle qui est faite à chaud. On verse ensuite, de l'eau de baryte dans le liquide jusqu'à cessation de précipité; on porte le tout à l'ébullition; on filtre et l'on évapore à une douce chaleur.

Quand les liqueurs sont arrivées à un degré de concentration convenable, on les abandonne pendant quelques jours dans un lieu frais, on sépare ensuite les cristaux de créatine qui se déposent et l'on concentre les eaux mères. Par un repos de quelques jours elles laissent déposer de nouveaux cristaux de créatine ainsi qu'une poussière blanche composée de xanthine et d'hypoxanthine. Cette poussière peut être facilement séparée par lévigation des cristaux de créatine, qui sont beaucoup plus lourds.

La poussière blanche séparée des cristaux de créatine doit être dissoute dans l'eau, sa solution réunie aux eaux mères de la créatine, et la liqueur totale additionnée d'acétate de cuivre, puis réduite à un faible volume par l'ébullition. Il se forme un abondant précipité, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. Puis on dissout ce précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu, on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le cuivre, on le porte à l'ébullition et on le filtre bouillant.

Concentrée, la liqueur dépose des croûtes cristallines que l'on sépare au fur et à mesure. On concentre ensuite la liqueur, qui se prend en une bouillie épaisse remplie d'aiguilles.

Ces aiguilles, purifiées par plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique et décolorées par le noir animal, constituent du chlorhydrate d'hypoxanthine; décomposées par l'ammoniaque, elles donnent de l'hypoxanthine $C^5H^4Az^4O$.

Quant aux croûtes cristallines, on les purifie de la même manière; elles constituent du chlorhydrate de xanthine, lequel par l'ammoniaque donne de la xanthine $C^5H^4Az^4O^2$.

Pour obtenir la guanine, on soumet le pancréas au traitement qui vient d'être décrit; il se dépose également des croûtes cristallines de chlorhydrate de xanthine, ainsi que des cristaux prismatiques, mais ces derniers, au lieu d'être constitués par le chlorhydrate de xanthine, le sont par du chlorhydrate de guanine dont on sépare par l'ammoniaque la guanine pure $C^5H^5Az^5O$.

On peut aussi extraire la guanine du guano. A cet effet, on fait bouillir cette substance avec de la chaux et de l'eau jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une légère teinte verdâtre, on filtre et l'on ajoute à la liqueur une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la neutraliser; il se forme un précipité qui est formé de guanine et d'acide urique à peu près par parties égales. Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique bouillant, lui abandonne la guanine, que l'on sépare de son chlorhydrate au moyen de l'ammoniaque.

L'hypoxanthine est extrêmement peu soluble dans l'eau froide elle se dissout mieux dans l'eau bouillante. Elle constitue une poudre d'un très-beau blanc.

La solution d'hypoxanthine donne un précipité vert floconneux, lorsqu'on la chauffe avec de l'acétate de cuivre. Elle est également précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité est soluble dans l'acide azotique bouillant d'où il se dépose par le refroidissement en cristaux microscopiques.

L'hypoxanthine se dissout dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on la traite par l'acide azotique qu'on évapore et qu'on verse de l'ammoniaque sur le résidu, celui-ci reste blanc ou à peine jaunâtre; le produit de l'action de l'acide azotique sur l'hypoxanthine fournit de la xanthine sous l'influence des agents réducteurs. L'acide azotique agit donc en même temps sur l'hypoxanthine comme agent oxydant et comme agent de substitution.

La xanthine est aussi fort peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout avec facilité dans les alcalis caustiques et l'ammoniaque. Cette solution ammoniacale est précipitée à chaud par l'acétate de cuivre.

L'anhydride carbonique sépare la xanthine de sa solution dans la potasse; évaporée avec de l'acide azotique, elle laisse un produit nitré d'une couleur jaune, qui se colore en violet par le contact de la soude. Ce produit nitré régénère la xanthine, lorsqu'on le soumet à des actions réductrices.

La xanthine est une base assez faible.

La guanine forme une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se combine aux acides énergiques pour former des sels, mais ceux-ci sont peu stables. L'eau les décompose, et lorsque l'acide est volatil, la chaleur suffit pour détruire la combinaison; les alcalis dissolvent la guanine mieux encore que les acides.

La guanine est à la xanthine ce que les acides amidés sont aux acides dont ils dérivent. Les équations suivantes montrent ces relations :

$$\underset{\text{XANTHINE.}}{C^5H^4Az^4O^2} - HO + AzH^2 = \underset{\text{GUANINE.}}{C^5H^5Az^5O}$$

$$\underset{\text{ACIDE LACTIQUE.}}{C^3H^6O^3} - HO + AzH^2 = \underset{\text{ACIDE LACTAMIQUE (ALANINE).}}{C^3H^7AzO^2}$$

Traitée par l'acide azoteux, elle se transforme en xanthine, seulement, comme on est obligé, pour faire agir l'acide azoteux sur la guanine, de dissoudre celle-ci dans l'acide azotique, on obtient, au lieu de xanthine, un dérivé nitré qui donne de la xanthine, sous l'influence des agents de réduction. En ne tenant pas compte du produit nitré intermédiaire, la transformation de la guanine en xanthine est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{GUANINE.}}{C^5H^5Az^5O} + \underset{\text{ACIDE AZOTEUX.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{XANTHINE.}}{C^5H^4Az^4O^2} + \underset{\text{AZOTE.}}{Az^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

Ainsi la xanthine est un terme commun vers lequel convergent la guanine et l'hypoxanthine.

Lorsqu'on traite la guanine par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, on obtient de l'acide parabanique, une base nouvelle, la guanidine CH^5Az^3 et un peu de xanthine. Cette réaction rattache la guanine au groupe urique auquel l'acide parabanique appartient.

La guanidine est une base puissante. Elle attire l'eau et l'anhydride carbonique de l'air pour donner naissance à un carbonate :

$$(CH^5Az^3)^2,H^2O,CO^2.$$

Les sels de guanidine sont généralement bien cristallisés. La guanidine peut être considérée comme une triple molécule d'ammoniaque où H^4 seraient remplacés par C tétratomique, comme l'indique la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}C^{iv}\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$. M. Strecker préfère écrire ce corps $\left.\begin{matrix}CAz\\H^5\end{matrix}\right\}Az^2$. Mais avec cette formule, on ne voit pas comment deux molécules d'ammoniaque peuvent tenir ensemble sans qu'aucun radical polyatomique les unisse.

CRÉATINE, CRÉATININE

Nous avons vu que l'on peut extraire de la chair musculaire une substance cristallisée qui a reçu le nom de créatine. Cette substance répond à la formule $C^4H^9Az^3O^2 + aq$.

La créatine est incolore, nacrée, sans saveur et sans action sur les papiers réactifs. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; l'alcool la dissout moins que l'eau et l'éther ne la dissout pas.

En présence des acides énergiques, la créatine perd de l'eau et se transforme en créatinine :

$$\underset{\text{CRÉATINE.}}{C^4H^9Az^3O^2} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{CRÉATININE.}}{C^4H^7Az^3O}$$

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en urée et sarcosine (méthyl-glycocolle) en s'assimilant les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{CRÉATINE.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{URÉE.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{SARCOSINE.}}{C^3H^7AzO^2}$$

Sous l'influence des oxydants, la créatine donne de la méthyllu-ramine $C^2H^7Az^3$, qui peut êtreconsidérée comme de la méthyl-guanidine $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ CH^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^3$.

Soumise à l'action de l'acide azoteux, la créatine se convertit, suivant M. Dessaignes en une substance qui a la composition $C^4H^4Az^2O^3$, et qui paraît être de l'acide méthyl-parabanique $C^3H(CH^3)Az^2O^3$. Ce corps se produit également dans l'action de l'acide azoteux sur la créatinine.

Les chlorhydrates de créatine et de créatinine forment avec le chlorure de zinc des sels doubles peu solubles et bien cristallisés.

Considérant que la créatine se dédouble par l'action de la baryte en méthyl-glycocolle et en urée, en absorbant les éléments de l'eau; et que d'ailleurs la cyanamide peut se transformer en urée en s'adjoignant une molécule d'eau, M. Strecker pense qu'on doit con-

sidérer la créatine, comme un composé de cyanamide et de méthyl-glycocolle.

Guidé par ces considérations, M. Strecker a mêlé des solutions de glycocolle et de cyanamide, en présence de quelques gouttes d'ammoniaque; il a produit ainsi un corps qui répond à la formule $C^3H^7Az^3O^2$, et qui diffère de la créatine par la substitution de H à CH^3 ; il a donné à ce corps le nom de glyco-cyamine. La glyco-cyamine est une base faible, son chlorhydrate perd H^2O à 160° et se convertit dans le chlorhydrate d'une nouvelle base, la glyco-cyamidine $C^3H^5Az^3O$, qui est à la glyco-cyamine ce que la créatinine est à la créatine.

La production de la glyco-cyamine paraît justifier les vues de M. Strecker sur la constitution de la créatine.

THÉOBROMINE ET CAFÉINE.

On retire du cacao une substance à laquelle on a donné le nom de théobromine $C^7H^8Az^4O^2$; et du café une autre substance, la caféine, dont la composition est exprimée par la formule $C^8H^{10}Az^4O^2$.

M. Strecker a démontré que la caféine est un dérivé méthylé de la théobromine; en traitant la théobromine par une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il a obtenu un précipité cristallin qui, séché à 120°, renfermait $C^7H^7AgAz^4O^2$. Soumis à l'action de l'iodure de méthyle, ce corps a donné naissance à de l'iodure d'argent et à de la caféine :

$$\underset{\text{théobromine argentique.}}{C^7H^7AgAz^4O^2} + \underset{\text{iodure de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{iodure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{caféine.}}{C^7H^7(CH^3)Az^4O^2}$$

La caféine, traitée par les agents d'oxydation, donne deux corps du groupe urique, la tétra-méthyl-alloxanthine $C^8(CH^3)^4H^2Az^4O^8$, (acide amalique) et l'acide diméthyl-parabanique $C^3(CH^3)^2Az^2O^3$ (cholestrophane). Ces produits rattachent la théobromine et la caféine au groupe urique. D'ailleurs, la théobromine paraît être un homologue de la xanthine :

$C^5H^4Az^4O^2$. . . . . xanthine.
$C^7H^8Az^4O^2$. . . . . théobromine.

Il est certain, dans tous les cas, que la théobromine n'est point de la xanthine diméthylée. En traitant la xanthine diargentique $C^5H^2Ag^2Az^4O^2$ par l'iodure de méthyle, M. Strecker a obtenu, en effet, de la diméthyl-xanthine isomère et non identique avec la théobromine.

Ainsi, par suite des recherches de M. Strecker, la caféine et la théobromine se trouvent rapprochées du groupe urique, la xanthine, la guanine et l'hypoxanthine se trouvent reliées à ce groupe et étroitement unies entre elles ; la créatine et la créatinine sont également rattachées au groupe urique et la synthèse de la créatine peut être espérée.

Il resterait à donner à tous ces corps des formules rationnelles qui montrassent leurs relations et leurs transformations ; on l'a tenté pour plusieurs d'entre eux, mais les formules proposées ne me paraissent pas assez générales, et, en somme, c'est là un travail qui reste à faire.

SUBSTANCES ALBUMINOÏDES

Ces substances se rencontrent en abondance dans les liquides et dans les tissus des animaux, ainsi que dans certains organes des végétaux; elles sont toutes incristallisables, renferment du soufre au nombre de leurs éléments et se décomposent lorsqu'on cherche à les distiller, en dégageant entre autres produits du sulfure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique fumant dissout les substances albuminoïdes ; à l'air, la solution prend une teinte bleue; à l'abri de l'air, elle reste jaune.

Sous l'influence d'une liqueur très-acide que l'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide azotique, les matières albuminoïdes se colorent en rouge intense ; cette réaction accuse jusqu'à 0,00001 d'albumine dans l'eau.

La potasse dissout toutes les matières albuminoïdes. Lorsqu'on fait bouillir cette solution on obtient une liqueur d'où les acides dégagent de l'acide sulfhydrique et précipitent une substance connue sous le nom de protéine.

Toutes les matières albuminoïdes fournissent les mêmes produits

lorsqu'on les oxyde. Ces produits appartiennent soit à la série aromatique soit à la série des acides gras. Ainsi, l'on obtient de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, des aldéhydes acétique, propylique, valérique; des acides acétique, propionique, butyrique, valérique; on obtient en outre un produit, la tyrosine $C^9H^{11}AzO^2$, dont la filiation n'est pas connue.

Abandonnées au contact de l'air les matières albuminoïdes se décomposent et se transforment en des substances nouvelles mal définies, l'extrême altérabilité des matières albuminoïdes est même un caractère qui les distingue nettement des autres principes organiques. Certaines substances de ce groupe, en voie de décomposition, déterminent l'hydratation des corps en présence desquels elles sont. La diastase que l'on extrait de l'orge germée jouit à un haut degré de cette propriété. Longtemps on a appelé les substances qui sont dans ces conditions des ferments; mais M. Pasteur ayant victorieusement démontré que les fermentations vraies sont dues au développement d'êtres organisés auxquels il convient d'appliquer le nom de ferments, ce nom ne saurait plus convenir aux corps dont nous venons de parler.

Il existe trois matières albuminoïdes bien caractérisées, l'albumine, la fibrine et la caséine; les autres sont peu connues et ne sont peut-être que des mélanges.

L'albumine se trouve dans le blanc d'œuf, dans le sérum du sang et dans d'autres liquides de l'économie. M. Wurtz a montré que l'albumine du sang et celle de l'œuf ne sont point identiques. En effet, ces deux liquides sont précipités par l'acétate de plomb, mais pendant qu'un courant d'hydrogène sulfuré régénère de l'albumine soluble du précipité plombique obtenu à l'aide du blanc d'œuf, il n'en régénère pas lorsqu'on le fait agir sur le précipité préparé à l'aide du sérum du sang.

La solution de l'albumine se coagule par la chaleur, l'albumine passe alors à un état insoluble. Une semblable coagulation se produit lorsqu'on fait agir les acides sur l'albumine; l'acide acétique et l'acide phosphorique font cependant exception, non-seulement ils ne coagulent pas l'albumine, mais ils redissolvent l'albumine coagulée.

La fibrine existe dans le sang des animaux d'où elle se dépose spontanément à l'état coagulé lorsque le sang est hors des vaisseaux;

on l'obtient en soumettant le sang au battage; elle se dépose alors en petits filaments blancs. La fibrine au point de vue chimique a tous les caractères de l'albumine insoluble, elle en diffère par sa forme fibrillaire et par sa propriété de décomposer l'eau oxygénée. La fibrine fait partie de la graine des céréales, etc. Mélangée avec une autre substance, la glutine, elle constitue le gluten ou partie azotée de ces graines.

La caséine est la partie azotée principale du lait des animaux, on la rencontre encore dans la graine des légumineuses où elle a reçu le nom de *légumine*. C'est un corps soluble dans l'eau, que la chaleur ne coagule pas mais que tous les acides coagulent, même l'acide acétique qui n'a aucune action sur l'albumine. Toutefois, un excès de cet acide redissout le coagulum.

Au point de vue de la composition élémentaire les diverses substances dont nous parlons paraissent identiques, les petites différences que donnent les analyses tiennent évidemment à des impuretés, car ces substances incristallisables sont impossibles à purifier complétement. Elles laissent toujours lorsqu'on les brûle une certaine quantité de cendres qui renferment du phosphate de chaux, en outre, les cendres que laissent l'albumine et la caséine renferment des carbonates alcalins, tandis que celles qu'abandonne la fibrine n'en contiennent pas.

L'albumine et la caséine coagulées, ainsi que la fibrine, se dissolvent dans les solutions alcalines; si l'on enlève avec soin l'excès d'alcali au moyen de la dialyse, on obtient une solution qui possède presque tous les caractères de l'albumine du blanc d'œuf; en ajoutant à cette solution, ainsi qu'à l'albumine soluble naturelle, une plus grande quantité d'alcali, on lui communique les propriétés de la caséine.

Partant de là il est permis de supposer qu'il n'existe, en réalité, qu'une seule substance albuminoïde fonctionnant à la manière des acides faibles et pouvant comme certains corps bien connus exister sous deux états, l'état soluble et l'état coagulé. Si l'on conserve à ce principe unique le nom d'albumine, on devra considérer la fibrine comme de l'albumine insoluble plus ou moins mélangée de phosphate terreux, l'albumine comme un albuminate acide de soude et la caséine comme de l'albuminate neutre de soude.

Il existe encore quelques auteurs qui révoquent en doute l'iden-

tité de composition des substances albuminoïdes, ils s'appuient sur les différences que l'on trouve à l'analyse, mais, comme nous avons eu occasion de le dire, ces différences ne sauraient être des preuves en présence des impuretés dont il est impossible de priver ces substances. D'ailleurs elles donnent les mêmes produits de décomposition, ce qui justifie l'hypothèse que nous adoptons après MM. Liebig, Gerhardt, etc.

SUBSTANCES GÉLATINEUSES

Le derme, la partie organique des os, les tendons, les membranes séreuses, le tissu cellulaire, la corne de cerf, etc., se transforment, sous l'influence d'une ébullition prolongée, en une substance qui se prend en gelée par le refroidissement, et qui est connue sous le nom de gélatine.

Les cartilages donnent dans les mêmes conditions une autre substance qui ressemble à la gélatine et qui a reçu le nom de chondrine. Ce sont ces deux substances que nous désignons sous le nom de substances gélatineuses.

Gélatine. — Nous venons de dire que la gélatine résulte de l'action de l'eau sur la matière organique des os (osséine), etc. Elle présente la même composition que l'osséine; la gélatine est connue dans le commerce sous le nom de colle-forte.

La colle-forte du commerce ne constitue cependant pas la gélatine pure. Pour la purifier on la laisse se prendre dans l'eau froide en une gelée que l'on divise mécaniquement, on lave celle-ci à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus, puis on la fait fondre dans l'eau à une douce chaleur; on filtre la solution pour séparer les parties insolubles et l'on précipite la gélatine du liquide filtré, à l'aide de l'alcool.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide sans se dissoudre, elle se dissout dans l'eau chaude et se prend en gelée par le refroidissement. Elle se modifie et perd cette dernière propriété lorsqu'on la soumet à une ébullition prolongée.

La gélatine humide abandonnée à l'air se putréfie aisément et développe beaucoup d'ammoniaque.

Lorsqu'on maintient pendant quelque temps la gélatine en ébullition avec de la potasse, il se produit de la leucine, du glycocolle et d'autres corps indéterminés. Le glycocolle se produit encore par l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur la gélatine, c'est pour cette raison que le glycocolle a reçu le nom impropre de sucre de gélatine.

La gélatine donne à la distillation sèche différents alcaloïdes (piccoline, lutidine, pyrridine, méthylamine, etc.), des huiles neutres indéterminées, ainsi que du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque.

L'acide azotique convertit la gélatine en plusieurs produits parmi lesquels paraît se trouver l'acide saccharique.

Le tannin donne avec la gélatine un précipité insoluble; des combinaisons analogues se produisent lorsqu'on fait agir le tannin sur les diverses substances qui fournissent la gélatine, et ces combinaisons sont imputrescibles. C'est sur cette propriété qu'est fondée le tannage du cuir.

Les sels métalliques en général ne précipitent pas la gélatine.

Sous l'influence d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, c'est-à-dire des agents oxydants, la gélatine fournit les mêmes produits que les matières albuminoïdes.

Gerhardt a obtenu de la glucose et du sulfate d'ammoniaque en faisant bouillir pendant plusieurs jours de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu. Cette expérience tend à justifier une hypothèse émise par M. Hunt, et d'après laquelle la gélatine serait un dérivé ammoniacal de la glucose (M. Hunt dit de la cellulose, mais nous croyons qu'il faut dire de la glucose, parce que la cellulose doit être elle-même considérée comme un dérivé de la glucose; toutefois il est probable que si cette hypothèse est exacte la gélatine dérive non de la glucose ordinaire mais d'un alcool polyglucosique) :

$$\underbrace{(nC^6H^{12}O^6 - (n-1)H^2O)}_{\text{ALCOOL POLYGLUCOSIQUE.}} + \underbrace{2nAzH^3}_{\text{AMMONIAQUE.}}$$

$$= \underbrace{(nC^6H^{10}Az^2O^2)}_{\text{GÉLATINE.}} + \underbrace{3^{n+1}H^2O}_{\text{EAU.}}$$

Dans cette formule, une certaine quantité d'oxygène devrait être remplacée par une quantité équivalente de soufre, attendu que la gélatine est un corps sulfuré.

Si l'on considère que la filiation que nous venons d'établir pour la gélatine est probable, et que ce corps donne, en se décomposant sous l'influence des oxydants, des produits identiques à ceux que fournissent les substances albuminoïdes, on ne pourra se refuser à admettre des liens de parenté entre ces dernières substances et la gélatine, et à considérer par suite comme probable que les matières albuminoïdes sont aussi des dérivés ammoniacaux des alcools polyglucosiques.

La gélatine n'est pas précipitée, en général, par les sels métalliques, l'alun la précipite néanmoins mais seulement en présence des alcalis.

Chondrine. — Nous avons déjà dit que l'on retire cette substance des cartilages, par l'ébullition avec l'eau, la cornée en fournit aussi.

La chondrine se gonfle comme la gélatine dans l'eau froide, se dissout comme elle dans l'eau bouillante et comme elle se prend en gelée par le refroidissement.

Elle se différencie surtout de la gélatine en ce qu'elle est précipitée par la plupart des sels métalliques.

A l'analyse, la chondrine donne des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que l'on trouve en analysant la gélatine; il y a pourtant une différence dans la quantité d'azote, la gélatine renfermant 19,71 et la chondrine seulement 14,4 cent. de cet élément.

L'action des alcalis sur la chondrine fournit très-peu de leucine et celle de l'acide sulfurique donne de la leucine sans glycocolle.

A côté de la gélatine et de la chondrine se placent certaines substances semblables qui paraissent s'en distinguer par quelques propriétés. Telle est la matière que l'on obtient en traitant le tissu élastique par l'eau dans la marmite de Papin, telle est encore la limacine que M. Braconot a préparée en faisant bouillir les limaces dans de l'eau pure. Toutes ces matières sont encore mal connues.

ACTION DES RÉACTIFS

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES

Les principaux réactifs dont on se sert en chimie organique sont: l'oxygène ou les oxydants; le chlore, le brome, l'iode; les acides

chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; l'acide sulfurique, l'acide azotique; les chlorure, bromure et iodure de phosphore; les agents de réduction, en tête desquels il faut placer l'hydrogène naissant, les bisulfites alcalins, l'ammoniaque, l'acide azoteux; les agents de déshydratation, le sulfure de phosphore, les alcalis caustiques, etc.

Agents d'oxydation. — Tous les corps qui peuvent donner lieu à un dégagement d'oxygène agissent comme agents d'oxydation. L'oxygène naissant agit en effet très-souvent là où l'oxygène libre est sans action.

L'oxygène peut agir de quatre manières différentes sur les substances organiques.

1° Il enlève de l'hydrogène à ces substances:

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{2C^2H^6O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{2H^2O} + \underset{\text{ALDÉHYDE.}}{2C^2H^4O}$$

2° Il se substitue à l'hydrogène :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O^2}$$

3° Il s'ajoute à la substance :

$$\underset{\text{ALDÉHYDE.}}{2C^2H^4O} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^2} = \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{2C^2H^4O^2}$$

4° Il simplifie la molécule organique en lui enlevant soit du carbone, soit à la fois du carbone et de l'hydrogène; dans ce cas, tantôt il s'ajoute à la molécule simplifiée, tantôt il ne s'y ajoute pas, tantôt même le carbone éliminé entraîne avec lui une portion de l'oxygène de la substance.

Traite-t-on l'alloxane par les oxydants, un atome de carbone et un atome d'oxygène s'en vont et il reste de l'acide parabanique :

$$\underset{\text{ALLOXANE.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{O^2} = \underset{\text{ANHYDRIDE CARBONIQUE.}}{2CO^2} + \underset{\text{ACIDE PARABANIQUE.}}{2C^3H^2Az^2O^3}$$

Lorsqu'on fait agir les oxydants sur l'acide oléique on obtient deux séries d'acides, les uns homologues de l'acide formique, les autres homologues de l'acide oxalique; l'acide oléique peut dans ce cas de l'hydrogène et du carbone.

Parmi les produits qui se forment, les uns résultent de la fixation de l'oxygène sur les molécules simplifiées, ce sont les homologues de l'acide oxalique. Les autres sont le résultat direct de la simplification de la molécule de l'acide oléique, sans qu'il y ait fixation ultérieure d'oxygène.

Chlore et brome. — Le chlore et le brome agissent de la même manière sur les substances organiques, seulement l'action du chlore est plus puissante que celle du brome.

Les réactions auxquelles ces corps donnent naissance sont de quatre ordres.

1° Ils enlèvent de l'hydrogène sans le remplacer :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{CHLORE.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{ALDÉHYDE.}}{C^2H^4O}$$

2° Ils se substituent à l'hydrogène :

$$\underset{\text{TOLUÈNE.}}{C^7H^8} + \underset{\text{CHLORE.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE CHLORHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{TOLUÈNE MONOCHLORÉ.}}{C^7H^7Cl}$$

3° Ils s'ajoutent purement et simplement aux molécules qui ne sont pas saturées :

$$\underset{\text{ACIDE FUMARIQUE.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{BROME.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE BIBROMO-SUCCINIQUE.}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

4° En présence de l'eau ils s'emparent de l'hydrogène de ce liquide et mettent en liberté de l'oxygène de manière à agir comme des oxydants, ils peuvent même avoir une semblable action sans que l'eau intervienne. Une portion de la substance organique se détruit alors et cède son oxygène à l'autre portion ; dans ce cas, du charbon se dépose. MM. Friedel et Machuca ont observé un fait de cet ordre : en chauffant du brome avec de l'acide butyrique, ils ont obtenu de l'acide succinique ce qui résulte d'une action oxydante :

$$\underset{\text{ACIDE BUTYRIQUE.}}{2C^4H^8O^2} + \underset{\text{OXYGÈNE.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{ACIDE SUCCINIQUE.}}{2C^4H^6O^4}$$

Iode. — L'iode peut, comme le brome et le chlore, jouer le rôle d'agent oxydant ; il peut aussi s'ajouter directement aux molécules organiques, mais il ne donne jamais lieu à des phénomènes de substitution. Ce n'est que d'une manière détournée qu'on peut préparer les produits de substitution iodée.

Acides chlorhydrique et bromhydrique. — Ces acides donnent lieu à des phénomènes d'addition directe et à des phénomènes de double décomposition.

1° Ils s'ajoutent directement aux molécules non saturées en général. Quand ces molécules jouissent de propriétés basiques, comme les ammoniaques composées, la combinaison se fait à froid, avec un grand dégagement de chaleur; du reste, en dehors des ammoniaques composées, il est des corps qui peuvent se combiner à froid à ces hydracides :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az\right] \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

ÉTHYLAMINE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE D'ÉTHYL-AMMONIUM.

$$C^2H^4 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad = \quad C^2H^5Cl$$

ÉTHYLÈNE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE D'ÉTHYLE.

2° Ils donnent lieu à des phénomènes de double décomposition. C'est ainsi qu'en présence des alcools et des acides dont l'atomicité est supérieure à la basicité, ils échangent leur chlore ou leur brome contre le groupe HO, en donnant naissance à de l'eau et à un produit organique chloré ou bromé :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ALCOOL BENZYLIQUE. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE BENZYLE. — EAU.

$$C^3H^6O^3 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} \quad = \quad C^3H^5BrO^2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ACIDE LACTIQUE. — ACIDE BROMHYDRIQUE. — ACIDE BROMO-PROPIONIQUE. — EAU.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \quad = \quad 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ÉTHER. — ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURE D'ÉTHYLE. — EAU.

Acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique donne lieu aux mêmes phénomènes d'addition que ses deux congénères; il se combine même plus facilement qu'eux; mais il ne donne pas toujours des doubles décompositions là où ses congénères en donnent. En effet, l'acide iodhydrique agit sur les corps iodés en mettant de l'iode en liberté et en produisant une substitution inverse :

$$\underset{\text{ACIDE IODACÉTIQUE.}}{C^2H^3IO^2} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{IODE.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}}$$

Il ne peut donc se produire de composés iodés par double décomposition que si ceux-ci se forment à une température inférieure à celle où l'acide iodhydrique les détruirait.

Dans les conditions où les congénères de l'acide iodhydrique pourraient donner lieu à de doubles décompositions et où l'acide iodhydrique ne le peut pas, ce dernier agit comme corps réducteur. C'est ce qui arrive avec les alcools polyatomiques et les acides dont l'atomicité est supérieure à la basicité :

$$\underset{\text{ACIDE LACTIQUE.}}{C^3H^6O^3} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{ACIDE PROPIONIQUE.}}{C^3H^6O^2} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} + \underset{\text{IODE.}}{I^2}$$

$$\underset{\text{MANNITE.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{11\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{IODURE D'HEXYLE.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{EAU.}}{6H^2O} + \underset{\text{IODE.}}{5\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

L'action que l'acide iodhydrique exerce sur les composés organiques iodés est cause que l'iode ne peut donner lieu à des phénomènes de substitution. De tels phénomènes entraîneraient la production d'une quantité d'acide iodhydrique équivalente à la quantité d'iode substitué, et dès lors le produit de substitution se détruirait à mesure qu'il prendrait naissance.

Lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur les alcools polyatomiques condensés, il les réduit et les décompose en leurs divers générateurs :

$$\underset{\text{ALCOOL DIÉTHYLÉNIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{ACIDE IODHYDRIQUE.}}{4\left(\left.\begin{matrix}\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{EAU.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{IODURE D'ÉTHYLÈNE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\I^2\end{matrix}\right\}\right)}$$

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique peut être employé dilué, concentré ou anhydre. Dilué, il sert à fixer de l'eau sur les substances organiques. Ainsi, sous son influence, la saccharose se transforme en glucose et les amides en sels ammoniacaux :

$$\underset{\text{SACCHAROSE (SUCRE DE CANNE).}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O} = \underset{\text{GLUCOSE.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{ACÉTAMIDE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{EAU.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$= \underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{SULFATE AMMONIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Concentré, il peut se combiner directement avec les ammoniaques composées, avec certains hydrocarbures, avec les éthers des alcools polyatomiques, etc. :

$$\underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4\prime\prime}} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{ACIDE SULFOVINIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{TRIÉTHYLAMINE.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{SULFATE NEUTRE DE TRIÉTHYL-AMMONIUM.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\{[(C^2H^5)^3HAz]^2}\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLÈNE. (ÉTHER DU GLYCOL).}}{C^2H^4O} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{ACIDE ÉTHYLÉNO-SULFURIQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3}$$

Concentré ou anhydre, il peut agir comme déshydratant, comme modificateur moléculaire et comme agent de double décomposition.

1° Il agit comme agent déshydratant vis-à-vis des alcools à radicaux C^nH^{2n+1}, qu'il transforme en hydrocarbures C^nH^{2n}. Toutefois, l'action déshydratante de l'acide sulfurique ne s'exerce jamais seule. Aussi doit-on toujours employer de préférence le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique pour produire cet ordre de réactions.

2° Il agit comme modificateur moléculaire sur certaines substances qu'il convertit en isomères ou en polymères. C'est ainsi que

l'amylène C^5H^{10} se transforme sous son influence en diamylène $C^{10}H^{20}$, que l'essence de térébenthine se convertit en un isomère qui ne diffère de l'hydrocarbure primitif que par l'absence de pouvoir rotatoire.

3° Il fait la double décomposition avec les substances organiques, c'est-à-dire qu'il se combine avec ces substances en éliminant de l'eau. Ici, deux cas peuvent se présenter : ou bien les produits conjugués qui prennent naissance sont susceptibles de reproduire leurs générateurs par des moyens appropriés, ou bien ils n'en sont pas susceptibles.

Les sels, qui résultent de la réaction de l'acide sulfurique sur les bases organiques telles que les hydrates d'ammoniums ou les hydrates des radicaux organo-métalliques, sont dans le premier cas. Il en est de même des éthers sulfuriques qui régénèrent l'alcool d'où ils dérivent, en même temps qu'un sulfate prend naissance, lorsqu'on les traite par les bases minérales.

Dans le second cas se placent des corps conjugués, qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur d'autres composés organiques, au nombre desquels il faut placer en première ligne certains hydrocarbures et les acides en général.

Quand les corps sur lesquels l'acide sulfurique réagit sont acides, le produit est toujours acide. Quand, au contraire, ces corps sont neutres et que plusieurs de leurs molécules agissent sur une seule molécule d'acide sulfurique, les produits sont neutres.

Ainsi, les produits suivants sont acides :

$C^{10}H^{14}SO^3$ ACIDE THYMYL-SULFUREUX.	=	$C^{10}H^{14}$ CYMÈNE.	+	SH^2O^4 ACIDE SULFURIQUE.	—	H^2O EAU.
$C^6H^6SO^3$ ACIDE PHÉNYL-SULFUREUX.	=	C^6H^6 BENZINE.	+	SH^2O^4 ACIDE SULFURIQUE.	—	H^2O EAU.
$C^7H^6SO^5$ ACIDE SULFO-BENZOÏQUE.	=	$C^7H^6O^2$ ACIDE BENZOÏQUE.	+	SH^2O^4 ACIDE SULFURIQUE.	—	H^2O EAU.
$C^6H^7AzSO^3$ ACIDE SULFANILIQUE.	=	C^6H^7Az ANILINE.	+	SH^2O^4 ACIDE SULFURIQUE.	—	H^2O EAU.
$C^4H^6SO^7$ ACIDE SULFO-SUCCINIQUE.	=	$C^4H^6O^4$ ACIDE SUCCINIQUE.	+	SH^2O^4 ACIDE SULFURIQUE.	—	H^2O EAU.

Les produits suivants sont neutres :

$$\underset{\text{SULFO-BENZIDE.}}{C^{12}H^{10}SO^2} = \underset{\text{BENZINE.}}{2C^6H^6} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{SH^2O^4} - \underset{\text{EAU.}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{SULFO-NAPHTALIDE.}}{C^{20}H^{14}SO^2} = \underset{\text{NAPHTALINE.}}{2C^{10}H^8} + \underset{\text{ACIDE SULFURIQUE.}}{SH^2O^4} - \underset{\text{EAU.}}{2H^2O}$$

On remarque que tous ces produits renferment les éléments d'une matière organique unis à ceux de l'acide sulfurique, moins de l'eau. On voit, de plus, que si l'on représente par n le nombre des molécules réagissantes, $n - 1$ représente le nombre des molécules d'eau éliminées.

Gerhardt donne la loi suivante, qui permet de calculer la basicité d'un produit sulfo-conjugué, celle des corps qui servent à les former étant connue :

La basicité B d'un produit sulfo-conjugué est égale à la somme des basicités de la matière organique b et de l'acide sulfurique b', diminuée de la somme $n - 1$, des molécules entrées en réactions :

$$B = b + b' - (n - 1).$$

Exemple : L'acide succinique a une basicité égale à 2, donc $b = 2$; l'acide sulfurique est bibasique, donc $b' = 2$; une molécule d'acide succinique réagit sur une d'acide sulfurique pour produire l'acide sulfo-succinique, donc $n = 2$. En remplaçant b, b' et n par leur valeur, dans l'équation ci-dessus, il vient :

$$B = 2 + 2 - (2 - 1) = 3.$$

S'il entrait en réaction un nombre supérieur à un, de molécules d'acide sulfurique ou d'un autre corps, il faudrait multiplier b et b' par ce nombre ; l'équation supérieure deviendrait donc plus générale. En l'écrivant :

$$B = b'^m + b^n - (m + n - 1)$$

m et n représentent le nombre de molécules des corps dont les basités sont b et b'.

Si le corps qui réagit sur l'acide sulfurique est neutre, on n'a qu'à faire $b = o$.

Il serait plus exact, dans la loi précédente, de substituer le mot atomicité au mot basicité. Toutefois, dans ce dernier cas, cette loi ne s'applique plus aux produits sulfo-conjugués qui reproduisent leurs générateurs. En effet, si on l'appliquait à la détermination de l'ato-

micité de l'acide sulfovinique, l'atomicité de l'alcool étant 1 et celle de l'acide sulfurique 2, on aurait 2 pour l'atomicité du produit, tandis qu'en réalité cette atomicité est égale à 1.

La différence qui existe entre ces deux classes de produits sulfo-conjugués tient probablement à la manière dont la substitution s'opère. Quelquefois le radical de la substance organique se substitue à une quantité équivalente d'hydrogène typique de l'acide sulfurique; l'atomicité est alors égale à la somme des atomicités des matières réagissantes, diminuée d'autant de fois 2 qu'il y a de molécules d'eau éliminées; on a, en un mot, $B = b^m + b'^n - 2n'$, n' représentant le nombre de molécules d'eau éliminées. Dans ce mode de substitution, le groupe $SO^{2''}$ reste distinct du radical de la substance organique primitive. Il en résulte que le produit peut, en fixant de l'eau, se résoudre en ses générateurs :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ SO^{2''}\end{matrix}\right\}O^2$$

DEUX MOLÉCULES D'ALCOOL.	ACIDE SULFURIQUE.	EAU.	SULFATE D'ÉTHYLE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

ALCOOL.	ACIDE SULFURIQUE.	EAU.	ACIDE SULFOVINIQUE.

D'autres fois, le radical sulfuryle $SO^{2''}$ se substitue à une quantité équivalente d'hydrogène qui passe à l'état d'eau; cet hydrogène éliminé étant pris moitié à l'hydrogène typique, moitié à celui du radical. Comme l'atomicité tient à l'hydrogène typique, elle ne diminue, dans ce cas, que d'une unité, là où, dans le cas précédent, elle diminuait de deux, et l'on rentre dans la loi de Gerhardt.

De plus, ici, le groupe $SO^{2''}$ entre dans le radical du corps sulfo-conjugué; il est rivé à la molécule d'une manière plus intime, et celle-ci ne peut pas reproduire ses générateurs en s'hydratant.

On conçoit très-bien, d'ailleurs, que l'atomicité d'un radical s'élève d'une unité par l'adjonction de $SO^{2''}$ et l'élimination de H.

En effet, un groupe biatomique comme $SO^{2''}$ peut s'unir à un radical quelconque sans en modifier l'atomicité, à la condition de se joindre à lui par un seul de ses centres d'attraction. L'union du groupe $SO^{2''}$ avec un radical organique ne modifie donc pas

l'atomicité de ce dernier ; mais si ensuite le radical qui a fixé $SO^{2''}$ et dont l'atomicité n'a point varié, perd H, cette élimination, suivant la loi ordinaire, augmente son atomicité d'une unité. Les figures suivantes démontrent l'exactitude de ce raisonnement :

C^2H^3O'	+	$SO^{2''}$	$-$	(H')	$=$	$[C^2H^2OSO^2]''$
ACÉTYLE.		SULFURYLE.		HYDROGÈNE.		SULFACÉTYLE.

On observe un parallélisme parfait entre les dérivés sulfo-conjugués de cette seconde classe et certaines substances qui n'en diffèrent que par la substitution du carbonyle CO'' au sulfuryle $SO^{2''}$. Voici un tableau renfermant de semblables parallèles :



SÉRIE A RADICAL CARBONYLE	SÉRIE A RADICAL SULFURYLE
CO'' OXYDE DE CARBONE.	$SO^{2''}$ ANHYDRIDE SULFUREUX.
$CO''O$ ANHYDRIDE CARBONIQUE.	$SO^{2''}O$ ANHYDRIDE SULFURIQUE.
$CO''Cl^2$ CHLORURE DE CARBONYLE	$SO^{2''}Cl^2$ CHLORURE DE SULFURYLE.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(CO'')]' \\ H\end{matrix}\right\} O$ ACIDE PROPIONIQUE.	$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(SO^{2''})]' \\ H\end{matrix}\right\} O$ ACIDE ÉTHYL-SULFUREUX.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(CO'')]' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ CHLORURE DE PROPYONYLE	$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(SO^{2''})]' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ CHLORURE ÉTHYL-SULFUREUX
$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ ACIDE LACTIQUE.	$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(SO^{2''})]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$ ACIDE ISÉTHIONIQUE.
$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}(CO'') \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az$ MONAMIDE LACTIQUE (ALANINE).	$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}(SO^{2''}) \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az$ MONAMIDE ISÉTHIONIQUE (TAURINE).

$$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(CO'')]'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE DE LACTYLE.

$$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(SO^{2''})]'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$$

CHLORURE ISÉTHIONIQUE.

$$\left.\begin{matrix}[O(C^2H^{2''})(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE MALONIQUE.

$$\left.\begin{matrix}[O(C^2H^{2''})(SO^{2''})]'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2$$

ACIDE SULFACÉTIQUE.

Les analogies que nous venons de signaler existent non-seulement dans les formules, mais encore dans les propriétés des corps que nous avons mis en regard, et même dans leur mode de formation.

Ainsi l'acide lactique et l'acide iséthionique sont, l'un et l'autre, diatomiques et monobasiques.

L'acide malonique et l'acide sulfacétique sont tous deux diatomiques et bibasiques.

L'acide lactique s'obtient par l'action de l'anhydride carbonique sur l'éthylate de soude, l'acide iséthionique s'obtient par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'alcool. (L'alcool ne diffère de l'éthylate de soude qu'en ce que H y est substitué à Na.)

Il serait difficile de trouver parmi les composés organiques des analogies plus nettement dessinées que celles-là.

Acide azotique. — L'acide azotique est un réactif puissant auquel peu de substances résistent. Il peut agir de trois manières différentes :

1° Il se combine directement à la substance organique ; c'est le cas avec les ammoniaques composées :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix}AzO^{2'} \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}AzO^{2'} \\ [(C^2H^5)^3HAz]\end{matrix}\right\} O$$

TRIÉTHYLAMINE. — ACIDE AZOTIQUE. — AZOTATE DE TRIÉTHYL-AMMONIUM.

2° Il se décompose et agit comme oxydant. C'est même là son action la plus ordinaire. Généralement la propriété oxydante de l'acide azotique se manifeste à l'exclusion de la propriété suivante lorsqu'il est étendu d'eau.

3° L'acide azotique est un agent de double décomposition ; sous son influence les subsances organiques perdent de l'hydrogène auquel se substitue le résidu de l'acide azotique :

$$C^6H^6 + AzHO^3 = H^2O + C^6H^5(AzO^2)$$

BENZINE. — ACIDE AZOTIQUE. — EAU. — NITRO-BENZINE.

Ici, comme pour l'acide sulfurique, deux cas peuvent se présenter :

Premier cas. — Le radical de la substance organique se substitue à l'hydrogène typique de l'acide azotique. Le produit qu'on obtient possède alors une atomicité égale à 0, si le groupe substitué à H ne renferme pas lui-même de l'hydrogène typique, et une atomicité égale à 1,2,3....n, si ce groupe renferme encore 1, 2, 3....n atomes d'hydrogène typique.

Ainsi l'azotate d'éthyle $\left.\begin{matrix} AzO^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$ est neutre, et le glycol monoazotique $\left.\begin{matrix} AzO^{2\prime} \\ \left(\left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O\right)^{\prime} \end{matrix}\right\} O^2$ serait monoatomique, par la raison que le radical éthyle C^2H^5 est neutre, tandis que le résidu oxéthyle $\left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O$ renferme un atome d'hydrogène typique.

On peut calculer l'atomicité des produits nitrés de cette première classe par la formule que nous avons donnée pour les dérivés sulfo-conjugués analogues, en faisant dans cette formule $b' = 1$ au lieu de $b' = 2$; on a alors :

$$B = b^m + b'^n - 2n'$$

Deuxième cas. — Le radical AzO^2 de l'acide azotique se substitue à l'hydrogène du radical de la substance organique; l'atomicité reste alors après la substitution ce qu'elle était avant. On peut, du reste, comme pour les composés sulfo-conjugués analogues, la calculer à l'aide de la formule $B = b^m + b'^n - (m + n - 1)$ en y faisant $b' = 1$. On a des exemples de ce genre de substitution dans la production de l'acide nitro-benzoïque, du phénol mono-nitré, etc.:

$$\underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} AzO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE NITRO-BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^4(AzO^2)O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

$$\underset{\text{PHÉNOL.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{ACIDE AZOTIQUE.}}{\left.\begin{matrix} AzO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{PHÉNOL MONO-NITRÉ.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^4(AzO^2) \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

L'acide azotique a surtout de la tendance à produire des phénomènes de substitution lorsqu'il est concentré. On augmente encore

cette tendance en le mêlant avec de l'acide sulfurique, probablement parce que celui-ci le maintient toujours au maximum de concentration en s'emparant de l'eau qui se forme.

Chlorures de phosphores. — Le proto-chlorure, l'oxychlorure et le perchlorure de phosphore donnent le moyen, soit de substituer le chlore à l'oxygène, soit de substituer le chlore au groupe $H\Theta$.

1° Ils produisent la substitution du chlore à l'hydrogène lorsqu'on les fait agir sur des oxydes anhydres; suivant que les radicaux de ces oxydes sont d'ailleurs d'atomicité paire ou impaire, la molécule reste intacte ou se dédouble :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\mathrm{C^2H^4\Theta}} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^5}} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^3\Theta}} + \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{\mathrm{C^2H^4Cl^2}}$$

$$\underset{\text{Éther.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^{5\prime}}\\ \mathrm{C^2H^{5\prime}}\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^5}} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^3\Theta}} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right)}$$

2° Ils donnent lieu au remplacement du groupe $H\Theta$ par du chlore lorsqu'on les fait agir sur des hydrates :

$$\underset{\text{Glycol.}}{3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^{4\prime\prime}}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{\mathrm{2PCl^3\Theta}} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{P\Theta^{\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)} + \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^{4\prime\prime}}\\ \mathrm{Cl^2}\end{matrix}\right\}\right)}.$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right)} + \underset{\text{Proto-chlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^3}} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{P^{\prime\prime\prime}}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\right)}$$

Outre l'action substitutive dont il jouit en commun avec l'oxychlorure et le proto-chlorure, le perchlorure de phosphore possède aussi une seconde action substitutive : il peut se réduire à l'état de proto-chlorure et mettre en liberté du chlore qui se substitue à l'hydrogène :

$$\underset{\text{Toluène.}}{\mathrm{C^7H^8}} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^5}} = \underset{\text{Proto-chlorure de phosphore.}}{\mathrm{PCl^3}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Toluène mono-chloré.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^7H^7}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} \text{(*)}$$

(*) Naquet, Expériences inédites

Bromures et iodures de phosphore. — Ces corps se comportent exactement comme les chlorures de phosphore, à cette différence près, qu'au lieu de chlore c'est du brome ou de l'iode qu'ils servent à introduire dans les molécules organiques :

Agents de réduction. — On désigne sous le nom d'agents de réduction tous ceux dont l'action est inverse de celle de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'iode. En tête de ces agents on doit placer l'hydrogène naissant, soit qu'on l'obtienne à l'aide de l'amalgame de sodium et de l'eau, soit qu'on l'obtienne en dissolvant le zinc dans les acides ou les alcalis. Puis viennent les corps qui se décomposent facilement en cédant de l'hydrogène, comme l'acide sulfhydrique; les corps qui s'emparent de l'oxygène de l'eau, comme l'anhydride sulfureux; les métaux, surtout le potassium et le sodium, etc.

Les agents de réduction peuvent produire trois ordres de réactions.

1° Ils donnent lieu à la fixation de l'hydrogène sur une matière organique :

$$\underset{\text{OXYDE D'ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{HYDROGÈNE}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ALCOOL.}}{C^2H^6O}$$

2° Ils enlèvent à une substance l'oxygène, le chlore, le brome ou l'iode qu'elle renferme, sans s'y substituer :

$$2\left(\underset{\text{CHLORURE DE BUTYRYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}}\right) + \underset{\text{POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = 2\left(\underset{\text{CHLORURE DE POTASSIUM.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}\right) + \underset{\text{BUTYRYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{ACIDE BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{HYDROGÈNE.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{EAU.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ALDÉHYDE BENZOÏQUE.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}}$$

3° Ils déterminent la substitution de l'hydrogène à l'oxygène, au chlore, au brome et à l'iode. Ce dernier mode de substitution a reçu le nom de substitution inverse. Lorsque l'hydrogène se substi-

tue à l'oxygène, la substitution peut avoir lieu par quantités équivalentes :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACIDE BENZOÏQUE. HYDROGÈNE. EAU. ACOOL BENZYLIQUE.

Mais il peut aussi se faire que la quantité d'hydrogène qui entre dans la molécule soit inférieure de moitié à celle qui devrait y entrer pour équivaloir à l'oxygène éliminé :

$$C^6H^5(Az\Theta^2) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

NITRO-BENZINE. HYDROGÈNE. EAU. ANILINE.

Bisulfites alcalins. — Les bisulfites alcalins servent à purifier les aldéhydes. Ils forment avec ces corps des composés cristallisables qui se séparent facilement des huiles avec lesquelles les aldéhydes sont souvent mêlées, et qui se décomposent sous l'influence des alcalis, en abandonnant l'aldéhyde dont ils renferment les éléments.

Ammoniaque. — L'ammoniaque s'unit directement aux acides en donnant des sels ordinairement fort solubles; elle s'unit aussi aux anhydrides des alcools polyatomiques et des acides diatomiques et monobasiques. De plus, elle fait la double décomposition avec beaucoup d'aldéhydes, avec les anhydrides des acides dont la basitité est égale à l'atomicité, avec les chlorures, bromures et iodures de radicaux alcooliques, avec les éthers composés..... etc. Dans tous ces cas il se forme des azotures.

On connaît certaines substances incolores qui paraissent appartenir à la classe des phénols, et qui, sous l'influence simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque, donnent naissance à des principes colorants azotés. Ainsi l'orcine se transforme en orcéine.

Acide azoteux. — L'acide azoteux agit sur les azotures et les transforme en oxydes correspondants :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}Az\Theta'\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ACÉTAMIDE. ACIDE AZOTEUX. AZOTE. EAU. ACIDE ACÉTIQUE.

L'acide azoteux, en solution alcoolique, donne lieu à un autre genre de réaction. Az se substitue à H^3. Dans ce cas, le produit de substitution reste uni à une molécule du composé primitif non modifié :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right) + \left.\begin{matrix} Az\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

ANILINE. ACIDE AZOTEUX.

$$= \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^2Az \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right)$$

AZO-PHÉNYL-DIAMINE. EAU.

Si l'on prolonge l'action de l'acide azoteux, le nouveau composé échange lui-même H^3 contre Az, et l'on a un produit qui représente une double molécule de l'azoture primitif où 2Az tiennent la place de 2^3 :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2Az \\ C^6H^5 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix} Az\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) + \left.\begin{matrix} C^6H^2Az \\ C^6H^2Az \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

AZO PHÉNYL-DIAMINE. ACIDE AZOTEUX. EAU. DIAZO-PHÉNYL-DIAMINE.

Ces produits se transforment en hydrates en dégageant de l'azote lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^2Az \\ C^6H^2Az \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}\right)$$

DIAZO-PHÉNYL-DIAMINE. EAU. PHÉNOL. AZOTE.

Agents de déshydratation. — Nous avons déjà vu que l'acide sulfurique est un agent de déshydratation. Le chlorure de zinc et l'anhydride phosphorique agissent de même et doivent lui être préférés. Nous n'avons pas à nous étendre sur le mode de réaction de ces corps. Ils séparent de l'eau des substances organiques, rien de plus. Tantôt cette élimination se fait aux dépens

d'une seule molécule, tantôt aux dépens de plusieurs molécules organiques :

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{ÉTHYLÈNE.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{ALCOOL.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{ÉTHER.}}{C^4H^{10}O} + \underset{\text{EAU.}}{H^2O}$$

Sulfure de phosphore. — M. Kekulé s'est servi avec avantage du sulfure de phosphore pour substituer le soufre à l'oxygène dans les acides et les alcools :

$$\underset{\text{ACIDE ACÉTIQUE.}}{5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{SULFURE DE PHOSPHORE.}}{P^2S^5} = \underset{\text{ACIDE THÉACOTIQUE.}}{5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.}}{P^2O^5}$$

Potasse de soude. — Ces corps peuvent être employés en solution aqueuse, en solution alcoolique, à l'état de fusion ou à l'état de mélange avec la chaux. La chaux potassée offre sur la potasse l'avantage d'attaquer moins facilement les vases de verre ou de porcelaine dans lesquels on opère.

Les réactions auxquelles les alcalis caustiques peuvent donner naissance sont très-nombreuses.

1° Ils peuvent se combiner directement à certaines molécules organiques; quelquefois ces molécules sont des anhydrides acides, mais quelquefois aussi, ce sont simplement des corps non saturés. Dans tous les cas, il se produit, dans ces circonstances, un sel dont on peut ensuite retirer un acide qui diffère du corps primitif par les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{ANHYDRIDE LACTIQUE.}}{C^3H^4O^2} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{LACTATE DE POTASSE.}}{C^3H^5KO^3}$$

$$\underset{\text{OXYDE DE CARBONE.}}{CO''} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{FORMIATE POTASSIQUE.}}{CHKO^2}$$

$$\underset{\text{CAMPHRE.}}{C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{HYDRATE DE POTASSE.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{CAMPHOLATE DE POTASSE.}}{C^{10}H^{17}KO^2}$$

2° Ils font la double décomposition avec les acides ; de l'eau s'élimine et un sel prend naissance:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ACIDE ACÉTIQUE. — POTASSE. — ACÉTATE DE POTASSE. — EAU.

3° Ils déterminent des oxydations avec dégagement d'hydrogène. Ces réactions sont en somme de doubles décompositions dans lesquelles la substance organique et l'alcali s'unissent en perdant de l'hydrogène au lieu d'eau:

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^3KO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

ALDÉHYDE. — POTASSE. — ACÉTATE DE POTASSE. — HYDROGÈNE.

$$C^2H^6O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^3KO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

ALCOOL. — POTASSE. — ACÉTATE DE POTASSE. — HYDROGÈNE.

4° Ils transforment la matière organique sur laquelle on les fait agir en un composé isomère. C'est ainsi que sous leur influence la furfuramide se convertit en furfurine et l'hydro-benzamide en amarine.

5° Ils déterminent une hydratation et une double décomposition consécutive à l'hydratation. Ainsi, les nitryles et les amides fixent de l'eau, et le sel ammoniacal qui se produit se transforme en ammoniaque et sel alcalin par une double décomposition :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

ACÉTAMIDE. — POTASSE. — AMMONIAQUE. — ACÉTATE DE POTASSE.

6° Aux corps qui renferment du chlore d'addition, ils enlèvent la moitié de ce chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Le chlore, peut d'ailleurs s'éliminer sous leur influence sans entraîner l'hydrogène. Ces alcalis agissent de même sur les composés bromés ou iodés :

$$C^2H^4Cl^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^3Cl + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

CHLORURE D'ÉTHYLÈNE. — POTASSE. — ÉTHYLÈNE CHLORÉ. — CHLORURE POTASSIQUE. — EAU.

$$C^2H^2Br^4 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^2HBr$$

BROMURE D'ÉTHYLÈNE BROMÉ. — POTASSE. — BROMURE DE POTASSIUM. — EAU. — ACÉTYLÈNE BROMÉ.

Ces réactions exigent l'emploi des alcalis en solution alcoolique.

7° Lorsqu'on fait agir la potasse ou la soude sur un composé bromé ou chloré de substitution, l'action peut être nulle ou identique à la précédente. Mais, en outre, ces alcalis peuvent déterminer la substitution de $H\Theta$, ou, si l'on se sert de solutions alcooliques, de $C^2H^5\Theta$ à Cl :

$$C^5H^{11}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + C^5H^{10}$$

CHLORURE D'AMYLE (HYDRURE D'AMYLE CHLORÉ). — POTASSE. — CHLORURE POTASSIQUE. — EAU. — AMYLÈNE.

$$C^2H^3Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + C^2H^2$$

ÉTHYLÈNE BROMÉ. — POTASSE. — CHLORURE POTASSIQUE. — EAU. — ACÉTYLÈNE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2Cl\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\HK\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

CHLORACÉTATE DE POTASSE. — POTASSE. — GLYCOLLATE DE POTASSE. — CHLORURE POTASSIQUE.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

CHLORURE DE BENZÉTHYLE CHLORÉ. — POTASSE. — ALCOOL.

$$= \left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

OXYDE D'ÉTHYLE ET DE BENZÉTHYLE CHLORÉ. — CHLORURE POTASSIQUE. — EAU

Pour ce dernier mode de réaction, il est plus avantageux de substituer à la potasse l'éthylate de soude $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$, que l'on obtient en faisant dissoudre le sodium dans l'alcool.

Oxyde d'argent. — L'oxyde d'argent, agit quelquefois comme oxydant, en se réduisant lui-même à l'état métallique.

En présence de l'eau, il agit sur les substances chlorées à la manière de la potasse ; c'est-à-dire qu'il leur enlève de l'acide chlorhydrique ou y détermine le remplacement de Cl par $H\Theta$.

Acétate de potasse ou d'argent. — Ces sels servent à faire la double décomposition avec les composés chlorés, bromés ou

iodés. Ils donnent lieu au remplacement des métalloïdes halogènes par le résidu halogénique de l'acide acétique C^2H^3O,O :

$$\underset{\text{ACÉTATE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Ag\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{CHLORURE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ACÉTATE D'ÉTHYLE.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{CHLORURE D'ARGENT.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\ Cl\end{matrix}\right\}}$$

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET LA COMPOSITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Il est évident que toutes les propriétés physiques des corps doivent avoir des relations avec leur composition. Celles de ces propriétés pour lesquelles certaines relations de cette nature ont été constatées sont :

La forme cristalline, le point de fusion, le point d'ébullition, l'indice de réfraction, la chaleur de combustion et la densité à l'état liquide.

Forme cristalline. — On observe souvent des phénomènes d'isomorphisme entre un corps donné et ses dérivés, chlorés, bromés ou nitrés. Toutefois, ces phénomènes ne s'observent pas toujours, mais il est permis de supposer que cela tient à l'isomérie. En effet, les dérivés de la naphtaline existent chacun sous plusieurs modifications isomériques dont les termes respectifs sont isomorphes. Ces dérivés peuvent être rangés en trois séries :

1° Une série α, où les cristaux affectent la forme de prismes à 6 pans de 120°, sont mous, se clivent parallèlement à l'axe, et se dissolvent facilement dans l'éther et peu dans l'alcool ;

2° Une série β où les cristaux sont des prismes tricliniques dont les trois faces sont à peu près également inclinées les unes sur les autres (100°-103°).

3° Une série γ, dans laquelle les dérivés naphtaliques cristallisent en prismes du système rhombique (112-113°) qui constituent de petites aiguilles très-élastiques.

Parmi les dérivés nitrés, on trouve beaucoup de cas d'isomorphisme. Ainsi, le phénol binitré, le phénol trinitré et le phénol

pentanitré cristallisent de la même manière. Il est des corps qui sont à la fois isomères et isomorphes. On les nomme isoméromorphes. Pour se faire une idée de ce genre de composés, qu'on suppose une molécule de naphtaline $C^{10}H^4H^2H^2$. Vient-on à y substituer Cl^2 à H^2, on a $C^{10}H^4H^2Cl^2$. Substitue-t-on ensuite Br^2 à H^2, on obtient le composé $C^{10}H^4Br^2Cl^2$. Si, au lieu de commencer par le chlore, on commence par le brome, on donne naissance au corps $C^{10}H^4Cl^2Br^2$.

Ces deux corps sont isomères, puisque le brome et le chlore n'y remplacent pas les mêmes couples d'hydrogène, et ils sont isomorphes, parce que les atomes y ont une disposition semblable; ils sont *isoméromorphes*.

On a en outre donné le nom de paramorphes à des corps qui cristallisent dans des systèmes différents, mais sous des formes voisines comme le bichlorure de naphtaline $C^{10}H^8Cl^4$, et le bichlorure de naphtaline chlorée $C^{10}H^7ClCl^4$.

Enfin on nomme hémimorphes, des corps très-semblables par leurs fonctions chimiques et par leur composition, qui cristallisent sous des formes dont plusieurs angles sont semblables et plusieurs autres angles très-différents, que ces formes appartiennent ou non au même système. Tels sont : le formiate de baryte $\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$, le propionate de baryte $\left.\begin{matrix}(C^3H^5O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + aq.$ et l'acétate de baryte $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + aq.$

Récemment, M. Gaudin a publié plusieurs communications dans lesquelles il prétend déduire l'arrangement des atomes dans les corps, de la forme cristalline de ces derniers. Mais ce chimiste n'a point donné assez de détails pour que l'on puisse se faire une idée nette de sa théorie et par suite la discuter.

Point de fusion. — On remarque que les corps homologues ont un point de fusion d'autant plus élevé que leur molécule est plus compliquée. Cette règle est tout à fait générale pour les acides gras $C^nH^{2n}O^2$.

On a observé, de plus, que dans les dérivés chloro-conjugués ou bromo-conjugués, le point de fusion s'élève avec le nombre d'atomes de chlore ou de brome qui entrent dans la molécule. Toutefois pour que cette dernière loi se vérifie, il faut tenir compte de l'isomérie

et ne comparer que les dérivés d'un même corps qui sont isomorphes.

Ainsi, dans les trois séries de dérivés de la naphtaline, on a, suivant Laurent :

SÉRIE α.	POINTS DE FUSION.
$G^{10}H^6Cl^2$	liquide
$G^{10}H^5Cl^3$	75°
$G^{10}H^5BrCl^2$	80°
$G^{10}H^4Cl^4$	106°
$G^{10}H^4BrCl^3$	110°
$G^{10}H^2Cl^6$	143°.

SÉRIE β.	POINTS DE FUSION.
$G^{10}H^6Cl^2$	50°
$G^{10}H^6Br^2$	59°
$G^{10}H^5Cl^3$	79°
$G^{10}Cl^8$	172°.

SÉRIE γ.	POINTS DE FUSION.
$G^{10}H^4Cl^4$	125°
$G^{10}H^4Br^2Cl^2$	166°
$G^{10}H^3BrCl^4$	165–168°.

Les combinaisons des corps précédents avec le chlore ne présentent rien de régulier dans leur point de fusion, mais, chose remarquable, ils peuvent, une fois fondus, se solidifier, tantôt à une température, tantôt à une autre, et selon la température à laquelle ils se solidifient, ils affectent des formes cristallines différentes.

Point d'ébullition. — En examinant les points d'ébullition d'un grand nombre de corps homologues. M. Kopp est arrivé aux lois suivantes :

1° Les corps homologues ont des points d'ébullition qui croissent ou s'abaissent de 19° par chaque addition ou chaque soustraction de GH^2. Ainsi l'alcool méthylique GH^4O doit bouillir 19° plus bas que l'alcool vinique G^2H^6O;

2° Un acide présente un point d'ébullition qui est situé à 40° au-dessus de celui de l'alcool dont il dérive par oxydation ;

3° Un éther composé bout à 82° au-dessous de l'acide qui a la

même formule que lui ; ainsi l'acétate de méthyle doit bouillir à 82° au-dessous de l'acide propionique.

De cette quatrième loi on déduit qu'un éther méthylique bout à 63° plus bas. Un éther éthylique à 44° plus bas et un éther amylique à 13° plus haut que l'acide correspondant.

Gerhardt admet, en outre, que chaque atome de carbone élève le point d'ébullition de 35° et que chaque double atome d'hydrogène l'abaisse de 15°, ce qui pour CH^2 donnerait une différence de 20°. M. Kopp pense que chaque atome de carbone élève le point d'ébullition de 29° et que chaque double atome d'hydrogène l'abaisse de 10°, ce qui donnerait pour CH^2 la différence 19°.

M. Chancel remarquant que les points d'ébullition calculés selon la loi de Kopp, sont généralement trop hauts, a proposé de substituer à cette loi, celle qui est exprimée par la formule suivante :

$$E = C + (n 19) - 0,5\, n^2.$$

E est le point d'ébullition d'un composé, C celui du premier terme de la série, et *n* représente le numéro d'ordre du composé dans cette série.

Quoi qu'il en soit, les lois de M. Kopp sont loin de se vérifier dans tous les cas. Déjà on savait que la différence est supérieure à 19° par CH^2, pour les homologues de l'oxyde d'éthyle et pour les homologues de la benzine, et qu'elle est inférieure à ce nombre pour les homologues de l'anhydride acétique; mais M. Wurtz a découvert une exception plus remarquable encore. Dans la série des glycols, le point d'ébullition va en décroissant à partir du premier terme, le glycol ordinaire $C^2H^6O^2$, jusqu'au quatrième terme, l'amyl-glycol $C^5H^{12}O^2$. Au delà de l'amyl-glycol le point d'ébullition s'élève avec la complication moléculaire.

Ces différences peuvent tenir à plusieurs causes. Une des plus puissantes est à coup sûr l'isomérie, puisque deux corps isomères entrent souvent en ébullition à des températures très-éloignées. Peut-être tels corps que l'on considère comme homologues ne sont-ils que les isomères de leurs homologues respectifs.

En outre, M. Regnault a constaté que si l'on prend les points d'ébullition de divers corps homologues sous des pressions variables, les courbes de points d'ébullition que l'on obtient ne sont point parallèles. Il est donc possible que dans chaque série, il y ait des

différences constantes entre les points d'ébullition des corps homologues, mais que ces différences n'existent que sous de certaines pressions, qui peuvent varier d'une série à l'autre. On peut même supposer que les variations qu'il faut faire subir à la pression en changeant de série, pour obtenir des différences constantes dans les points d'ébullitions, suivent elles-mêmes une loi déterminée que l'on pourra découvrir un jour.

M. Berthelot dans sa *chimie organique*, ajoute aux lois de M. Kopp les considérations suivantes :

1° Lorsque plusieurs corps sont engendrés d'une manière analogue par l'action d'un composé sur plusieurs substances distinctes, on observe une différence à peu près identique entre les points d'ébullition de ces corps et ceux des substances dont ils dérivent ; ce que l'on peut exprimer par la formule $E - e = F - f + \alpha$, en nommant E et F, deux générateurs des corps e et f, et α étant une constante. Ainsi :

		DIFFÉRENCE.
L'alcool C^2H^6O bout à.	78°	67°.
L'éther chlorhydrique $C^2H^6O + HCl - H^2O$, bout à	11°	
L'acide acétique $C^2H^4O^2$ bout à.	117°	62°.
Le chlorure d'acétyle $C^2H^4O^2 + HCl - H^2O$ bout à	55°	
L'alcool C^2H^6O bout à.	78°	42°.
L'éther $C^2H^6O + C^2H^6O - H^2O$ bout à.	36°	
L'alcool allylique C^3H^6O bout à.	103°	40,5
L'éther allyl-éthylique $C^3H^6O + C^2H^6O - H^2O$ bout à	62,5	

2° Lorsqu'on enlève une molécule d'eau à un composé organique, on abaisse son point d'ébullition de 100 à 110° et *vice versa :*

L'alcool amylique $C^5H^{12}O$ bout à 132° ; l'amylène C^5H^{10} bout à 35° ; différence, 97°.

On peut déduire de cette règle et de celle qui précède que la fixation de HCl élève le point d'ébullition de 44° environ et la fixation de HBr de 73°. En effet, la fixation de H^2O élèverait le point d'ébullition de 110°, mais en substituant une molécule d'acide chlorhydrique à une molécule d'eau dans le corps oxygéné produit, on abaisserait son point d'ébullition de 66° ; le composé chloré différerait donc du composé primitif par 110-66, ou 44°. On calcule de même 73° pour l'addition de HBr, en admettant comme fait d'expérience que la substitution de HBr à H^2O, abaisse le point d'ébullition de 37°.

3° L'abaissement du point d'ébullition par suite de l'élimination de H^2O s'applique aux composés qui sont formés par l'union de deux principes distincts. Pour trouver le point d'ébullition F de ces derniers composés, connaissant ceux E et f de leurs générateurs, on a la formule : $E + f - 120 = F$.

L'acide acétique bout à.	$117° = E$
L'alcool bout à.	$78° = f$
$E + f =$	195°
L'éther acétique bout à.	74°
différence $E + f - F =$. .	121°

4° D'une manière plus générale, le point d'ébullition d'un corps complexe est sensiblement égal à la somme des points d'ébullition des corps générateurs, diminuée du point d'ébullition des corps éliminés.

En effet de la formule :

$$E - e = F - f + \alpha.$$

On tire :

$$E + f - e = F + \alpha.$$

Ces diverses lois sont d'ailleurs sujettes aux mêmes causes d'erreurs que celles de M. Kopp et de Gerhardt ; mais, comme elles, elles peuvent rendre de certains services. Quoi qu'il en soit, la loi générale qui rendra compte des points d'ébullition ne sera exactement connue que lorsqu'on aura opéré sous un grand nombre de pressions diverses et que l'on aura pu tenir compte de beaucoup de cas d'isomérie.

Chaleurs spécifiques. — Nous avons dit, dans le commencement de cet ouvrage, que dans une molécule solide les divers atomes simples conservaient leur chaleur spécifique. Or, puisque le poids de chaque atome simple, par sa chaleur spécifique, donne 6,666, le produit du poids d'une molécule P, par sa chaleur spécifique C, donne n 6,666 ; n étant le nombre d'atomes dont elle est formée.

Connaissant la formule d'un corps, on peut donc connaître le nombre n 6,666, qui représente sa chaleur moléculaire, et, en divisant ce nombre par le poids moléculaire, on a la chaleur spécifique de la substance.

Toutefois, on n'obtiendrait par cette voie, pour les chaleurs spécifiques, que des valeurs approchées.

Chaleurs de combustion. — MM. Favre et Silbermann ont déterminé les chaleurs de combustion d'un grand nombre de substances organiques.

Ils ont trouvé que dans la série des hydrocarbures C^nH^{2n} la chaleur de combustion décroît de 37,5 calories chaque fois que les éléments CH^2 entrent une fois de plus dans la composition de ces corps.

Cette loi n'est plus vraie avec les alcools, les acides, les éthers composés ; mais, pour chacune de ces séries, on peut construire des courbes qui expriment les chaleurs de combustion des différents termes. On construit ces courbes en portant sur l'axe des abscisses des longueurs égales pour exprimer la série des nombres naturels 1, 2, 3, 4..., élevant de chaque division des ordonnées d'une longueur proportionnelle aux chaleurs de combustion des corps dont le numéro d'ordre dans la série est égal à celui qui est marqué sur la ligne des abscisses, et joignant les sommets de ces ordonnées.

La chaleur de combustion des corps qui dérivent de plusieurs autres est sensiblement égale à la somme des chaleurs de combustion de leurs générateurs. Si les corps éliminés sont tous complétement brûlés, comme l'eau et l'anhydride carbonique, on n'a pas alors à en tenir compte.

Ainsi, la chaleur de combustion d'un éther composé est égale à celle de l'alcool dont il dérive, augmentée de celle de l'acide dont il renferme les éléments.

Volume atomique. — On a donné le nom de volume atomique au quotient du poids atomique d'un corps par sa densité. Il est évident que s'il n'y avait aucun vide entre les atomes, on aurait ainsi le volume de l'atome lui-même. En réalité, il n'en est pas ainsi, puisque les corps renferment des vides considérables ; mais comme le vide qui existe autour des atomes de même nature est constant dans les mêmes conditions, le quotient dont nous parlons exprime encore une relation constante ; il représente la portion de l'espace occupé par un atome donné, en y comprenant le vide qui entoure toujours cet atome.

En comprenant ainsi le volume atomique, on peut aisément comprendre qu'un même corps ait des volumes atomiques diffé-

rents, suivant les combinaisons dans lesquelles il entre et la place qu'il y occupe. Il est, en effet, parfaitement concevable que les atomes d'oxygène, je suppose, soient plus ou moins éloignés entre eux et plus ou moins éloignés des atomes des autres corps, suivant le rôle qu'ils jouent dans les composés.

Aujourd'hui que les mots atomes et molécules ont reçu des acceptions bien distinctes, il est nécessaire aussi de distinguer le volume atomique du volume moléculaire, ce dernier étant le quotient, non plus du poids atomique, mais du poids moléculaire par la densité.

Pour comparer entre eux les volumes moléculaires des divers composés, il faut autant que possible prendre les corps dans des conditions semblables. Lorsqu'il s'agit des liquides, on doit les rapporter à des températures où ils aient la même tension de vapeur, c'est-à-dire au point d'ébullition.

Pour déterminer le poids moléculaire d'un liquide il faut donc connaître : 1° son point d'ébullition ; 2° sa densité à une basse température ; 3° son coefficient de dilatation, depuis la température où sa densité a été déterminée jusqu'à celle où il bout.

M. Kopp a déterminé les volumes moléculaires d'un grand nombre de substances organiques en les rapportant tous à celui de l'eau $= \frac{18}{1} = 18$; il a reconnu : 1° que les volumes moléculaires des composés homologues différant par $n\text{CH}^2$, diffèrent entre eux par n fois une constante qui est égale, terme moyen, à 22;

2° Que les volumes moléculaires des composés isomères sont identiques (au moins lorsque ces isomères peuvent être dérivés du même type);

3° Que le remplacement de H^2 par O ne paraît pas modifier le volume moléculaire;

4° Que la substitution de C à H^2 dans une combinaison ne donne lieu à aucun changement dans le volume moléculaire;

Partant des données qui précèdent, M. Kopp a calculé les volumes atomiques de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone dans les combinaisons.

De ce fait que la substitution de C à H^2 ne fait pas varier le volume moléculaire, il a tiré la conclusion que C occupe le même espace que H^2.

Sachant, d'ailleurs, que le volume spécifique de CH^2 est 22, il en a conclu que le volume atomique de C est $\frac{22}{2} = 11$, et le volume atomique de H $\frac{22}{2+2} = 5,15$.

Puis, il a cherché le volume atomique de l'oxygène de substitution, en comparant le volume moléculaire d'une aldéhyde ou d'une acétone à celui de l'hydrocarbure correspondant. Ainsi, si du volume moléculaire de l'aldéhyde $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$ (56,0 — 56,9), on soustrait le volume moléculaire de l'éthylène C^2H^4 (44), il reste pour le volume occupé par l'oxygène 56—44 = 12.

En calculant de même le volume atomique de l'oxygène de substitution à l'aide de beaucoup de corps, il a trouvé des valeurs qui oscillent entre 12,0 et 12,9 ; il a pris pour terme moyen le nombre 12,2.

Pour déterminer le volume atomique de l'oxygène typique il a retranché 11, c'est-à-dire le volume atomique de H^2, du nombre 18,8, qui représente le volume moléculaire de l'eau bouillante. La différence 7,8 représente le volume atomique de l'oxygène typique.

A l'aide de ces nombres, M. Kopp parvient à calculer le volume moléculaire d'une combinaison organique non azotée $C^aH^b(O)^cO^d$ en multipliant les exposants a, b, c, d par les volumes atomiques respectifs des corps dont ils surmontent les symboles. Ainsi, l'on aura : $a \times 11 + b \times 5,5 + c \times 12,2 + d \times 7.8 = V$; V étant le volume moléculaire du composé.

$(O)^c$ représente l'oxygène de substitution et O^d l'oxygène typique.

Gerhardt reprochait à ce calcul d'être arbitraire, un même corps pouvant posséder plusieurs formules rationnelles ; mais si l'on peut, en effet, faire varier les formules rationnelles d'un corps pour en exprimer clairement les réactions, on ne peut faire que l'oxygène d'addition devienne oxygène de substitution et *vice versa*. Or, dès aujourd'hui, pour un grand nombre de corps (acides et alcools), nous savons distinguer sûrement l'oxygène ajouté de l'oxygène substitué.

Pour d'autres corps la distinction est moins facile à établir, mais de ce que la formule de M. Kopp ne pourrait être appliquée qu'aux composés les mieux connus, ce ne serait pas une raison pour la

rejeter; ce serait une raison, bien plutôt, pour la faire servir à déterminer ce qui est ou n'est pas oxygène typique dans les corps pour lesquels cette question est encore litigieuse.

Il est clair que connaissant le volume moléculaire d'un corps on peut en déduire sa densité; en effet, si $V = \frac{P}{D}$ $D = \frac{P}{V}$, on pourrait aussi s'aider du volume moléculaire pour fixer le poids moléculaire; on a, en effet : $VD = P$.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES CORPS SIMPLES ET DE LEURS PRINCIPAUX COMPOSÉS

MÉTALLOÏDES

MÉTAUX

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE INORGANIQUE

HYDROCARBURES.

RADICAUX HYDROCARBONÉS.

RADICAUX OXYGÉNÉS.

COMPOSÉS NON SÉRIÉS.

ACTION DES RÉACTIFS.

FIN DE LA TABLE

ERRATA.

Page 24, ligne 8 de la quatrième colonne du tableau, au lieu de : 21, *lisez* : 22.
Même page, ligne 13 du tableau, colonne 2, 3 et 4, au lieu de : 31, 3, 28, *lisez* : 23, 3, 20.
Page 25, ligne 8 de la quatrième colonne du tableau, au lieu de : 43, *lisez* : 44.
Même page, ligne 13 du tableau, colonnes 2, 3 et 4, au lieu de : 62, 6, 56, *lisez* : 46. 6, 40.
Page 73, ligne 21, au lieu de : décroissent avec la température, *lisez* : décroissent avec l'élévation de la température.
Page 90, ligne 9, au lieu de : *fig.* 14, *lisez* : *fig.* 13.
Page 91, ligne 25, au lieu de : *fig.* 15, *lisez* : *fig.* 16.
Page 121, dernière ligne, au lieu de : et à l'intérieur, *lisez* : et à l'extérieur.
Page 363, ligne 20, au lieu de : $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{-10}$, *lisez* : $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^{2n-10}$.
Page 527, ligne 31, au lieu de : ces acides, *lisez* : ces amides.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

